



REC'D 30 JUN 2003

WIPO PCT

OCT 04 2004

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 AVR. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI




REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 190500

REMISE DES PIÈCES DATE 75 INPI PARIS B LIEU 0204179 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI - 3 AVR. 2002		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET GUIU & BRUDER 68 RUE D'HAUTEVILLE 75010 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) PRL FR 4			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/>		N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale N°		Date	
ou demande de certificat d'utilité initiale N°		Date	
Transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/>		N°	
Demande de brevet initiale N°		Date	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PRODUIT DENTAIRE RETICULABLE/DERETICULABLE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		PRODUITS DENTAIRE PIERRE ROLLAND	
Prénoms			
Forme juridique		Société anonyme	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse		Z.I. DU PHARE - AVENUE GUSTAVE BIFFEL	
Rue			
Code postal et ville		33700 MERIGNAC	
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

RECEVÉ PAR L'INPI		RECEVÉ PAR L'INPI	
REMISE DES PIÈCES			
DATE 75 INPI PARIS B			
LIEU		0204179	
N° D'ENREGISTREMENT			
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		08 540 W / 190600	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		PRL FR 4	
6 MANDATAIRE			
Nom		PUIROUX	
Prénom		Guy	
Cabinet ou Société		CABINET GUIU & BRUDER	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	68 RUE D'HAUTEVILLE	
	Code postal et ville	75010	PARIS
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Guy PUIROUX CPI n° 93-3015		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

La présente invention concerne le domaine dentaire. Elle concerne plus particulièrement un produit apte à être solidarisé puis désolidarisé de surfaces dentaires, ainsi qu'un procédé pour sa préparation et son utilisation.

5 A cet effet, ce produit est, dans un premier temps, apte à être polymérisé sous l'effet d'une réaction chimique et/ou sous l'action d'un rayonnement de longueur d'onde déterminée afin d'être solidarisé avec les dents, et, dans un second temps, apte à perdre son intégrité sous l'action d'un
10 rayonnement de longueur d'onde donnée afin de permettre sa libération d'avec les dents.

Pour diverses applications en matière de technique dentaire, il est connu d'utiliser des adhésifs, tels que notamment des résines acryliques, à l'aide desquels on assure
15 par exemple la fixation de bagues métalliques sur la surface externe des dents, la fixation d'un tenon dans un canal radiculaire, ou celle d'une couronne sur un moignon.

Ainsi, dans le cas de la pose d'un appareil de correction orthodontique, on procède à la fixation, sur la
20 surface amélaire de la dent, d'attaches de fixation, couramment dénommées brackets, destinées à maintenir un fil de contention. Une fois la correction effectuée, il est nécessaire de procéder à la dépose de ces attaches. On effectue cette dépose généralement en exerçant, à l'aide
25 d'une pince, une action de traction/torsion destinée à désolidariser l'attache de la dent. Une telle opération, souvent longue et traumatisante pour de jeunes patients, présente le risque d'une dégradation importante et parfois irréversible de la surface amélaire.

30 Une telle dégradation du tissu de soutien se rencontre de la même manière, la plupart du temps, lors de la dépose d'une couronne, d'une facette, d'un tenon ou d'un inlay.

La présente invention a pour but de remédier à de
35 tels inconvénients et d'éviter toute action mécanique dommageable pour les tissus dentaires lorsqu'on souhaite les désolidariser des pièces qui leur sont rapportées, en proposant un produit apte notamment à assurer la liaison de

ces pièces rapportées avec les tissus dentaires, qui présente une viscosité apte à en permettre une mise en place facile, qui a la particularité de se rigidifier lorsqu'on le soumet, pendant un temps relativement court, de l'ordre de la minute, à l'effet d'un rayonnement d'une longueur d'onde déterminée ou à une action chimique ou thermique, et qui perd au moins une partie significative de cette rigidité et/ou de sa cohésion lorsqu'on le soumet, pendant un temps sensiblement du même ordre, à l'effet d'un rayonnement, de façon à lui faire perdre son intégrité et le faire se libérer et/ou libérer les pièces rapportées des tissus dentaires.

On connaît, notamment d'après le document "Journal of Physical Chemistry" (volume 105, pages 1267 à 1275, année 2001), des polyesters contenant à la fois des unités photo-clivables triazène et des unités photoréticulantes qui présentent la propriété de posséder une solubilité qui varie lorsqu'ils sont soumis à des rayonnements de longueurs d'onde déterminées. Plus précisément, il s'agit de matériaux polymères solides dont la masse molaire est élevée et qui comportent des unités répétitives aryl-triazéniques disposées régulièrement suivant la chaîne principale du polymère. Par une irradiation dans un domaine de longueur d'onde, supérieure à 395 nm, on crée des liaisons covalentes par pontage de fonctions cinnamates entre deux chaînes polymères triazéniques et, en fonction de la durée d'irradiation, on approche, et préférentiellement, on dépasse, le point de gel de façon à n'obtenir qu'une seule macromolécule géante.

Par une irradiation de longueur d'onde plus faible, de l'ordre de 308 nm, on peut réaliser ensuite une rupture des unités triazène et, en fonction de la durée de cette irradiation, contrôler ainsi la dégradation du produit ce qui permet de sculpter ou usiner la surface de ces matériaux et également d'augmenter leur solubilité en milieu aqueux.

Si une telle technique est intéressante pour des applications dans le domaine de la photolithographie et de la lithographie par ablation au laser, elle n'est cependant pas utilisable dans certains domaines spécifiques, comme celui de l'art dentaire, et cela pour diverses raisons. En effet, en

raison des mécanismes mis en oeuvre, les durées nécessaires pour parvenir au "durcissement" de l'adhésif sous l'effet de la première irradiation de longueur d'onde λ_1 et celles nécessaires pour parvenir à une "perte de durcissement" significative de celui-ci sous l'effet de la seconde irradiation de longueur d'onde λ_2 sont totalement excessives pour une telle application, dans la mesure où elles sont de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes. Par ailleurs le matériau de départ est un polymère solide à la température ambiante, si bien que, pour cette application dans le domaine dentaire, il est nécessaire de le dissoudre préalablement dans un solvant, afin de permettre une application du produit sous la forme d'une pâte ou d'un gel, ce qui complique fortement la mise en oeuvre de cette technique par le praticien. Enfin les coûts des produits ainsi utilisés sont relativement dissuasifs.

La présente invention a ainsi pour objectif de remédier à ces inconvénients en procurant un produit, notamment un adhésif dentaire, du type apte à être préparé par un mécanisme de réaction radicalaire, afin d'assurer sa liaison avec au moins une dent, et à perdre ensuite son intégrité sous l'action d'un rayonnement de déréticulation, afin de permettre sa désolidarisation d'avec la dent.

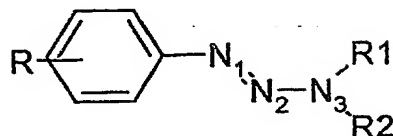
L'invention a pour premier objet un tel produit, caractérisé en ce qu'il est constitué à partir de:

- au moins un monomère bifonctionnel contenant au moins une unité aryl-triazénique substituée par au moins une unité comportant au moins un groupe vinyle sur chacune des sous-unités respectivement aryle et triazénique et
- des moyens d'amorçage de la réaction radicalaire.

On désignera dans le présent texte par le terme monomère, aussi bien les monomères au sens strict que les oligomères et les prépolymères.

Suivant l'invention, le produit est formé d'un composé chimique dont la structure comprend une ou plusieurs unités photosensibles de type aryl-triazénique. Une telle

fonction aryl-triazénique présente ainsi la structure générale de formule I suivante:



I

dans laquelle :

10 Le cycle aromatique, porteur d'au moins un substituant R est le reste d'une amine aromatique, tandis que

R est choisi parmi les groupes hydrogéo, halogéo, un groupe fonctionnel, ionique ou non, de préférence non porteur de groupes fortement acides à moins que l'acidité ne soit
15 masquée par diverses interactions comme, par exemple, des liaisons hydrogène inter- et intra-moléculaires ou les liaisons intermoléculaires existant à l'état solide, un groupe fonctionnel halogéné, à l'exception des groupes halogénés du type apte à libérer quantitativement des acides
20 forts HX en présence de donneurs de protons et dans des conditions d'hydrolyse, c'est-à-dire les halogénures d'acyle et les halogénures de sulfonyle, un groupe fonctionnel polymérisable par voie radicalaire tel qu'un groupe vinylique dont la définition est précisée ci-après.

25 Le substituant R peut également être un radical ou une chaîne hydrocarboné(e) ayant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 1 qui peut être aliphatique acyclique saturé (e) ou insaturé(e), linéaire ou ramifié(e), un radical cyclique aliphatique, insaturé, aromatique ou hétéroaromatique,
30 l'ensemble de ces radicaux ou chaînes pouvant être substitués par divers groupes fonctionnels définis de la même façon que ci-dessus ou interrompus et/ou commencées et/ou terminés par un hétéroatome choisi parmi B, N, O, Si, P, S ou un halogène ou un groupe fonctionnel.

35 De préférence, R représente un ou plusieurs groupes, identiques ou différents, choisis parmi les groupes hydrogéo, halogéo, alkyle en C₁-C₆, alcényle en C₁-C₆, alcynyle en C₁-C₆, à chaque fois linéaires ou ramifiés.

La notion de radical est en général plus appropriée si la structure désignée est un monomère, alors que la notion de chaîne convient mieux à la description d'un polymère linéaire, ramifié ou réticulé. Sur le cycle aromatique de l'unité aryl-triazène, les substituants R peuvent former entre eux un cycle carbocyclique ou hétérocyclique, substitué ou non, comprenant de préférence un maximum de 6 atomes pour former le cycle; il en est de même pour les substituants définis de la même façon que R et pouvant se trouver sur n'importe quel radical ou chaîne hydrocarbonés mentionnés dans la description de R fournie précédemment.

L'invention s'applique notamment aux monomères organiques photosensibles et/ou aux matériaux polymères dans lesquels on rencontre, par exemple, des unités aryl-triazène où le cycle aromatique est substitué par des groupes R de type: alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C₁-C₆, éventuellement substitué, aryle, aromatique ou hétéroaromatique, substitué ou non, alcoxy tel que par exemple méthoxy ou éthoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, benzyle, halogéno, hydroxy, hydroxyalkyle, thiol, alkyloxy-carbonyle, aryloxy-carbonyle, cyano, carbonyle, formyle, amino (NH₂), ester carboxylique, amide, ester sulfonique, amide sulfonique, acide carboxylique, acide sulfonique, sulfonate, phosphonate, un groupe -CONR'R'', -OCOR', -OSO₂R', -OPOOR'OR'', -R'NHCOOR'', R'OCO₂R'', NR'R'' (où R' et R'' représentent un groupe alkyle substitué ou non, aryle substitué ou non, un groupe carbocyclique ou hétérocyclique, aliphatique, insaturé ou aromatique, substitué ou non), imine substituée ou non, nitro, diazo -N=N-R', un groupe vinylique, un groupe acrylique, un groupe alcoxycarbonyle ou un groupe aryltriazénique, entre autres.

Celui ou ceux des groupes R qui sont substituants d'un cycle aromatique d'une sous-unité aryle sont de préférence en méta et/ou para de la liaison de cette sous-unité aryle à la sous-unité triazénique.

R₁ et R₂ peuvent quant à eux avantageusement désigner, indépendamment l'un de l'autre, chacun des groupes

hydroxyéthyle, cyanoéthylé, aminoéthyle, acryloxyéthyle, ou halogénoéthyle.

R_1 et R_2 désignent les résidus d'un ou deux composés organiques, éventuellement polymères, initialement porteurs d'au moins un groupe amino primaire ou secondaire à ses extrémités, et représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe fonctionnel donneur, un radical ou une chaîne hydrocarboné(e) ayant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 1 qui peut être aliphatique acyclique saturé(e) ou insaturé(e), linéaire ou ramifié(e); un radical cyclique aliphatique, insaturé, aromatique ou hétéroaromatique, une chaîne alcoxy, tandis que ces radicaux ou chaînes peuvent être substitués par divers groupes fonctionnels, définis comme ci-dessus pour R, ou interrompus et/ou terminés par des groupes fonctionnels ou des hétéroatomes définis comme ci-dessus ou des atomes d'halogène.

Les mêmes indications que celles fournies plus haut s'appliquent également à la notion de groupe fonctionnel, et celles relatives à la synthèse de l'unité triazène s'y ajoutent. En effet, le schéma général de synthèse de ces unités repose sur un couplage entre le sel de diazonium d'une amine aromatique et une autre amine définie par la formule générale HNR_1R_2 .



25

Les substituants R_1 et R_2 sont donc les substituants pour lesquels l'amine secondaire ou primaire HNR_1R_2 existe rigoureusement sous cette forme ou sous une autre forme qui permette de la stabiliser et donc de l'isoler comme par exemple les hydrates, les chlorures d'ammonium, etc. En particulier R_1 et R_2 ne désignent pas des atomes d'halogène.

De la même façon que pour R, R_1 et R_2 peuvent représenter les atomes nécessaires pour compléter un cycle carbocyclique ou hétérocyclique, aliphatique, insaturé ou aromatique, substitué ou non substitué. Cette proposition

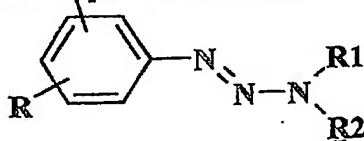
35

peut s'appliquer également à l'ensemble des substituants qui peuvent se rencontrer derrière la définition de R_1 et R_2 : par exemple, si R_1 et R_2 sont des radicaux ou des chaînes hydrocarbonées substitués, les substituants de radicaux ou chaînes hydrocarbonées peuvent constituer les atomes ou groupes nécessaires à la formation d'un cycle substitué ou non.

L'invention s'applique notamment aux monomères organiques photosensibles et aux matériaux polymères dans lesquels on peut rencontrer, pour R_1 ou R_2 , par exemple un groupe $-N=N-R'$, un groupe OH, un groupe $NR'R''$, dans lesquels R' et R'' ont les significations précédemment indiquées, un groupe alkyle tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, tert-butyle, ces groupes étant substitués ou non par un substituant tel que R, un groupe alcoxy, substitué ou non, un groupe benzyle, un groupe aryle, aromatique ou hétéroaromatique, substitué ou non par des substituants de type R, un groupe hydroxyéthyle, cyanoéthyle, aminoéthyle, acryloxy éthyle, halogénoéthyle.

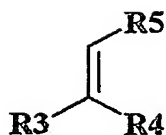
Conformément à l'invention, le produit est donc au moins formé d'un composé chimique photosensible qui comprend une ou plusieurs unités aryl-triazène, mais également au moins deux unités vinyliques polymérisables par voie radicalaire, situées de part et d'autre d'au moins une unité aryl-triazène du composé chimique ainsi désigné, ces unités vinyliques étant liées aux unités aryl-triazène par l'intermédiaire de squelettes chimiques appropriés. La structure globale de ce produit chimique peut donc être décrite selon le schéma suivant:

unité vinylique—squelette chimique



squelette chimique '
unité vinylique '

Les unités vinyliques sont décrites de la façon suivante :



II

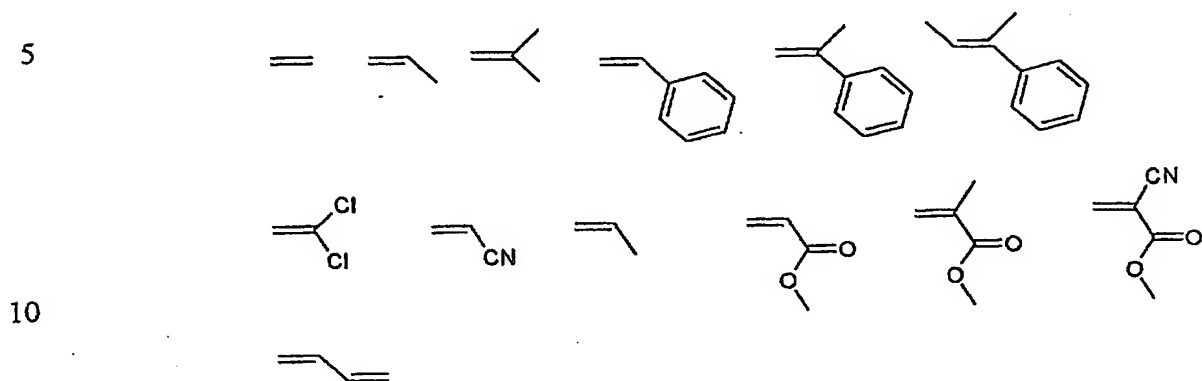
où R_3 , R_4 et R_5 sont des substituants capables d'activer ensemble la double liaison vinylique vis-à-vis des réactions d'addition radicalaires en chaîne. Au moins l'un de ces substituants est une chaîne hydrocarbonée, éventuellement interrompue par un groupe fonctionnel tel que R ou un hétéroatome tel que B, N, O, Si, P, S, substituée ou non par des groupes tels que R, reliée à au moins une unité aryl-triazénique telle que définie précédemment. De manière plus générale, R_3 ou R_4 ou R_5 peuvent représenter un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe fonctionnel, une chaîne alkyle, saturé ou insaturée, substituée ou non, ou un groupe aryle substitué ou non, un groupe alcoxy, un groupe aryloxy, un groupe fonctionnel attracteur tel qu'un groupe carbonyle, un groupe carbonyloxyalkyle ou carbonyloxyaryle, un groupe amide, un groupe cyano, éventuellement un groupe acide carboxylique ou acide sulfonique, ainsi que leurs sels, avec éventuellement les restrictions ou exclusions appropriées pour préserver la compatibilité avec l'unité aryl-triazène, ou encore un groupe alcoxycarbonyle ($-\text{O}_2\text{CR}$).

Les groupes hydrocarbonés dans les formules I et/ou II ont en pratique de 1 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 4 atomes de carbone pour les groupes alkyle ou hétéroalkyle.

Pour obtenir une bonne réactivité vis-à-vis de la polymérisation radicalaire, l'homme du métier peut sélectionner en général, sans que cela limite l'invention, au moins un des substituants parmi les groupes attracteurs cités, ce qui correspond par exemple à des fonctions polymérisables de type acrylique.

A titre d'exemples non limitatifs, on indique ci-après d'autres structures, qu'il conviendrait simplement de modifier structuralement pour les relier à une unité aryl-

triazénique selon une des méthodes expliquées ci-après ou selon les techniques connues de l'homme du métier:



Dans une variante du produit selon l'invention, il peut coexister dans le produit des unités vinyliques accepteur d'électron aptes à créer un complexe à transfert de charge avec au moins un autre partenaire complémentaire, cet autre partenaire pouvant dans un certain nombre de cas être lui-même une unité vinylique qui sera donneur d'électron. Le complexe à transfert de charge (couple donneur/accepteur) est alors capable d'amorcer la réaction de polymérisation radicalaire sous une irradiation de longueur d'onde λ_1 . En particulier, il est possible de choisir une unité donneur d'électron parmi les exemples suivants: styrène, oxyde de cyclohexène, acétate de vinyle, éther vinylique, éther de glycidyle phényle, dioxolane exométhylénique tel que par exemple le 4-méthylène-2-phényl-1,3-dioxolane, méthacrylate d'alkyle, pyrrolidone vinylique, et une unité accepteur d'électron parmi les exemples suivants: anhydride maléique, acrylonitrile, fumarate de diéthyle, fumaronitrile, maléimides.

Conformément à la présente invention, la composition des moyens d'amorçage peut être très variée en fonction des applications et des propriétés recherchées. En particulier, selon l'invention, les moyens d'amorçage peuvent être multiples et on parlera alors d'un système d'amorçage multicomposant qui peut donner lieu à une polymérisation ou réticulation radicalaire hybride ou duale.

Selon une première variante de la présente invention, les moyens d'amorçage de la réaction radicalaire peuvent être constitués d'au moins un photoamorceur apte à amorcer le mécanisme radicalaire sous l'effet d'un rayonnement de réticulation dont la longueur d'onde λ_1 est différente de celle du rayonnement de déréticulation λ_2 .

On désignera dans le présent texte par λ_1 et λ_2 aussi bien des radiations de longueurs d'onde unique que des domaines de longueurs d'onde centrées sur les valeurs mentionnées. Par ailleurs l'expression « rayonnement de réticulation » s'entendra comme désignant un rayonnement électromagnétique apte à stimuler la génération de radicaux libres. De même l'expression « rayonnement de déréticulation » s'entendra comme désignant un rayonnement électromagnétique apte à faire perdre à un produit une partie au moins de son intégrité.

1- Selon un aspect privilégié de la première variante de l'invention, les moyens d'amorçage sont des moyens de photoamorçage à une longueur d'onde λ_1 .

a) Dans une première version de cet aspect, le produit peut comprendre un photoamorceur du type apte à générer des radicaux libres via un mécanisme de photoclivage homolytique. Les photoamorceurs donnant lieu à de tels processus appartiennent à diverses familles et les photoamorceurs selon l'invention peuvent être choisis parmi les catégories dérivées des exemples suivants: dialkylcétal de benzyle, éther de benzoïne, α -hydroxy, α -alkyl phénylcétone, benzoyl de cyclohexanol, oxydes de phosphine de triméthylbenzoyl et plus généralement les bis-acyl-d'oxyde de phosphine, α -amino thioalkylphénylcétone, α -amino morpholino-phénylcétone, esters sulfoniques de l' α -hydroxy méthylbenzoïne. Il existe également de nombreux autres amorceurs photoclivables dans lesquels la génération de radicaux se fait à la suite d'une série de processus de coupures homolytiques consécutives. Les principaux exemples connus de l'homme du métier sont les esters d'oxime de benzoyl, les arylarylsulfides, les peroxydes, les peroxydes contenant un chromophore tel que la benzophénone ou toute

alkylphénone, les disulfides, les cétosulfides et les composés azoïques comme l'AIBN (azobisisobutyronitrile) ou les azobenzoïnes,

b) Dans une deuxième version, le photoamorceur est du type apte à créer des radicaux libres par un mécanisme d'arrachement d'atome. La classe la plus courante de ces photoamorceurs est celle dans laquelle un proton est arraché à un substrat au cours de la photoréduction d'un état triplet $n\pi^*$ du photoamorceur, les exemples les plus courants étant les dérivés de la benzophénone, des thioxanthones, du benzyle, des 1,2- dicétones telle que la camphorquinone, et des céto coumarines. Le formateur dispose également d'une autre catégorie de composés photosensibles, les sels d'onium tels que notamment les sels de triarylsulfonium, les sels d'alkylarylsulfonium et les sels de diarylhalonium, largement décrits en particulier par J.V. Crivello. Ces composés sont généralement très employés comme photoamorceurs de polymérisation cationique; cependant l'interaction de l'état triplet avec un donneur de proton produit des radicaux libres permettant d'amorcer également un processus radicalaire, et les radicaux libres ne sont alors pas les seuls photoproduits.

c) La troisième version concerne l'emploi de photoamorceurs photoréductibles. La création de radicaux libres est consécutive à un transfert d'électron. Les familles de composés fonctionnant ainsi sont des chromophores de type diarylcétone, camphorquinone, céto coumarine ou des colorants aromatiques de type xanthène, fluorone, thioxanthone, thiazine, acridine, anthraquinone, cyanine, mérocyanine, benzopyrane. La famille des colorants aromatiques photoréductibles est tout particulièrement susceptible d'intéresser le formateur de résines dentaires dans la mesure où ces composés aromatiques photoréductibles sont excitables dans des domaines de longueur d'onde du visible.

2- Selon un second aspect privilégié du produit selon l'invention, le système d'amorçage peut être un système de photoamorçage bicomposant (photoamorceur + coamorceur), dans

lequel les deux composants réalisent entre eux un transfert d'électron sous irradiation à la longueur d'onde λ_1 . Cela n'est qu'un cas particulier du concept de système de photoamorçage bicomposant, qui est beaucoup plus général.

5 Une possibilité consiste en la combinaison d'une espèce photosensible accepteur d'électron et d'une espèce donneur d'électron. Cette combinaison est généralement la plus fournie dans la littérature et permet d'envisager de nombreuses associations. Ainsi, les espèces photosensibles
10 accepteurs d'électron recoupent l'ensemble des familles précédemment exposées à propos des photoamorceurs photoréductibles. Dans cette stratégie, l'espèce donneur d'électron accélère la polymérisation radicalaire au cours
15 d'un processus que l'on peut, de façon simplifiée, diviser en deux étapes, à savoir un transfert d'électron suivi d'un transfert de proton. Il existe de nombreuses espèces susceptibles d'interagir avec les espèces photoréductibles et l'on peut citer principalement les composés comprenant un
20 atome d'azote activé tels que la triéthanolamine, une amine tertiaire ou une arylamine tertiaire (N,N-diméthyl-p-toluidine, N,N-diéthanol-p-toluidine, N,N-diméthyl-sym(m)xylidine, 3,5-di-tert-butylaniline, N,N-diméthyl-p-aminobenzoate d'éthyle), les composés comprenant un atome
25 d'azote et un atome de soufre activés tels que les dérivés thiazole (mercaptobenzothiazole), les sels de bore (borate) tels que, par exemple, les tétraphénylborates ou les butyltriphénylborates et autres sels de type tétraorganylborates de tétraalkylammonium.

Les sels d'onium occupent également une place
30 importante parmi les systèmes bicomposants lorsqu'ils sont associés à des sels de bore, tels que les dérivés de tétraphénylborate et, de manière plus préférée, les dérivés de butyltriphénylborate. En raison d'une forte absorption en dessous d'une longueur d'onde de 300 nm et d'une « queue » du
35 spectre d'absorption dans le visible au-delà d'une longueur d'onde de 400 nm, voire 430 nm dans certains cas, ces composés sont photosensibles tant dans l'UV que dans le domaine du visible.

3- Selon un troisième aspect privilégié du produit selon l'invention, le système d'amorçage peut être un système de photoamorçage comprenant, en plus du photoamorceur à proprement parler, au moins une espèce apte à photosensibiliser le ou les moyens d'amorçage créant les radicaux libres; cette espèce est dénommée photosensibilisateur. Dans ce cas, l'interaction entre le photosensibilisateur dans l'un de ses états excités avec le photoamorceur peut, principalement et sans caractère exhaustif de la description, être de deux natures. La photosensibilisation opère soit par transfert d'énergie état singulet-état singulet ou état triplet-état triplet, soit par transfert d'électron photoinduit avec le photosensibilisateur, soit par les deux à la fois.

Si au moins l'un des photoamorces est du type apte à générer des radicaux libres par un mécanisme de photoclivage homolytique, alors il existe un certain nombre de systèmes décrits dans la littérature qui permettent d'accélérer ce processus. Ainsi une classe importante d'amorceurs est celle des peroxydes, mais les mécanismes de photosensibilisation sont très variés. Par exemple, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de décanoyle peuvent être photosensibilisés par un transfert d'énergie depuis l'état triplet de composés tels que l'anthracène, l'acétophénone, les méthoxy- et cyanobenzophénones, associés à la formation d'un complexe à transfert de charge. Dans d'autres cas, il s'agit d'un transfert d'électron comme par exemple entre un thioxanthène et la 3,3',4,4'-tétra-(t-butylperoxycarbonyl)-1-benzophénone. Ces exemples ne sont fournis qu'à titre indicatif, compte-tenu de la variabilité des mécanismes de sensibilisation en fonction des conditions opératoires et des espèces chimiques en jeu.

D'autres exemples d'importance concernent l'interaction qui existe entre une α -amino acétophénone (exemple: α -morpholino thiométhylphénylcétone) et un photosensibilisateur de type thioxanthone. Ce système a la particularité de pouvoir fonctionner tant par un transfert

d'énergie depuis l'état triplet de la thioxanthone que par un transfert d'électron.

Il est par ailleurs possible de photosensibiliser certains des systèmes bicomposants qui associent un donneur et un accepteur d'électron. En particulier, le triptyque sel d'onium, sensibilisateur « intermédiaire » photoréductible et donneur d'électron est très efficace en amorçage de formulations acryliques. On peut notamment réaliser les combinaisons suivantes entre:

- un sel d'onium choisi parmi les sels de diaryliodonium et les sels de triarylsulfonium,

- une espèce photosensible et photoréductible intermédiaire choisie parmi les catégories désignées par les exemples suivants: di(aminoarylcétone), cétocoumarine, thioxanthone, xanthène, fluorone, thiazine, acridine, anthraquinone, cyanine, mérocyanine et benzopyrane et

- un donneur d'électron tel que les composés comprenant un atome d'azote activé, comme par exemple une amine tertiaire et une arylamine tertiaire (N,N-diméthyl-p-toluidine, N,N-diéthanol p-toluidine, N,N-diméthyl-sym(m)xylidine, 3,5-di-tert-butylaniline, N,N-diméthyl p-aminobenzoate d'éthyle), les composés comprenant un atome d'azote et un atome de soufre activés tels que les dérivés de thiazole (mercaptobenzothiazole), les sels de bore (borate) tels que, par exemple les tétraphénylborates ou les butyltriphénylborates, et autres sels de type tétraorganylborates de tétraalkylammonium.

On pourra considérer différemment le système suivant que l'on considère l'espèce « intermédiaire » ou le sel d'onium comme le photosensibilisateur.

Par ailleurs, encore une série d'exemples applicable au produit selon l'invention est relative à la photosensibilisation d'un sel d'onium du type sel de triarylsulfonium ou sel diarylhalogénium utilisé sans association avec un donneur d'électron du type amine tertiaire ou sel de borate (mais éventuellement associé à un donneur de proton approprié). Le formulateur peut alors éventuellement choisir de photosensibiliser par addition d'un

composé photosensible permettant un transfert d'énergie état triplet-état triplet choisi dans la liste suivante: l'acétone, la 1-indone, l'acétophénone, la 3-trifluorométhyl-acétophénone, la xanthone, ou en incorporant un composé photosensible permettant un transfert d'électron avec un sel d'onium choisi parmi: l'anthracène, le pyrène, le pérylène, les cétones aromatiques telle que la benzophénone, les cétones de Michler, les xanthonnes, les thioxanthonnes, les dérivés de diméthylaminobenzylidène, les phénanthraquinones, l'éosine, les céto-coumarines, les acridines, les benzofuranes.

4- Selon un autre aspect particulièrement privilégié de la première variante de la présente invention, les moyens d'amorçage de la réaction radicalaire sont des moyens d'amorçage de type photochimique, dont la composition peut comprendre au moins un photoamorceur, au moins un coamorceur, au moins un photosensibilisateur ou, plus généralement, toute combinaison adéquate entre les différents composants potentiels d'un système de photoamorçage, tels qu'ils ont été décrits en 1-, 2- et 3- plus haut, dans le but d'augmenter son efficacité et/ou de modifier son domaine d'absorption du rayonnement électromagnétique.

Selon une deuxième variante du produit selon la présente invention, les moyens d'amorçage de la réaction radicalaire peuvent être constitués d'au moins un moyen d'amorçage chimique apte à amorcer le mécanisme de polymérisation radicalaire lorsque le système d'amorçage est mélangé à la résine polymérisable.

Dans le cadre de la présente invention, la description de cette variante est limitée à la description de ce qui est plus particulièrement d'usage dans le domaine de l'art dentaire. Ainsi, dans le cadre de l'invention, de tels moyens d'amorçage peuvent être au moins constitués de deux composés réagissant ensemble selon un mécanisme d'oxydo-réduction pour générer des radicaux libres. Un exemple plus particulier consiste à mélanger un accepteur d'électron tel que le peroxyde de benzoyle ou le peroxyde de dibenzoyle avec un donneur d'électron tel qu'une arylamine tertiaire. Un

autre exemple de moyen d'amorçage chimique peut être par exemple l'oxyde de tri-n-butyl borane.

Selon une troisième variante de la présente invention, les moyens d'amorçage de la réaction radicalaire peuvent être des moyens d'amorçage thermique, aptes à générer des radicaux par clivage homolytique sous l'action de la chaleur. Il existe un très grand nombre d'amorceurs radicalaires thermiques décrits dans la littérature. Des exemples, non limitatifs, sont les suivants: AIBN (2,2'-azobisisobutyronitrile), peroxyde de benzoyle, hydroperoxyde de tert-butyle, peracetate de tert-butyle, peroxyde de tert-butyle, peroxybenzoate de tert-butyle, peroxyde de dicumyle, peroxyde de lauryle, et autres. Cependant, étant donné la nécessité de fournir de la chaleur, cette variante n'est pas une variante préférée du produit selon l'invention, si l'on envisage une application dans le domaine dentaire, du moins en usage seul, c'est-à-dire non combiné à un autre moyen d'amorçage de nature différente.

Par ailleurs, encore une variante du produit selon l'invention est une variante globale qui intègre toutes les combinaisons possibles de moyens d'amorçage radicalaire tels qu'ils ont été décrits dans les première, deuxième et troisième variantes. Ce choix peut s'avérer astucieux en ce qu'il permet d'améliorer la réticulation du produit et ses propriétés.

Selon un aspect préféré de l'invention, le produit selon l'invention est un produit à usage dentaire du type apte à être solidarisé à une surface amélaire et à être ensuite désolidarisé de cette surface sous l'effet d'une irradiation de longueur d'onde λ_2 et comporte essentiellement:

1°) des moyens d'amorçage de la réaction radicalaire, qui peuvent être de plusieurs types:

a) ils peuvent être constitués exclusivement de moyens d'amorçage photochimiques. Dans ce cas, en regard de toutes les possibilités générales expliquées précédemment, ils peuvent être composés d'un photoamorceur, d'un photoamorceur et d'un coamorceur,

d'un photoamorceur et d'un photosensibilisateur ou de toute autre combinaison de ces systèmes de photoamorçage possibles.

En particulier, en matière de technique dentaire, il est plutôt d'usage de photopolymériser les résines par l'utilisation de rayonnements électromagnétiques dans le domaine du visible. Pour cela des photoamorceurs classiques, tels que l'éther de benzoïne ou la camphorquinone conviennent et seront préférablement accompagnés de coamorceurs comprenant un atome d'azote ou un atome d'azote et un atome de soufre « activés » tels qu'une amine tertiaire (par exemple N,N-diméthyl-p-toluidine, N,N-diéthanol-p-toluidine, N,N-diméthyl-sym(m)xylidine, N,N-diméthyl p-aminobenzoate d'éthyle, 3,5-di tert-butyl-aniline, etc) ou un dérivé thiazole (par exemple mercaptobenzothiazole).

b) Ils peuvent également être constitués de moyens d'amorçage de type chimique, tels que ceux couramment utilisés dans l'art dentaire et fonctionnant suivant un mécanisme d'oxydo-réduction, comme par exemple l'association entre le peroxyde de benzoyle ou le peroxyde de dibenzoyl et une arylamine tertiaire telle que celles évoquées en 1a).

c) Ils peuvent, en variante, être constitués de la combinaison de moyens d'amorçage photochimiques et de moyens d'amorçage chimique; la polymérisation radicalaire est alors dite duale. Les mélanges d'amorceurs et de coamorceurs peuvent éventuellement donner lieu à une photopolymérisation plus un amorçage photosensibilisé et éventuellement un amorçage thermique. C'est par exemple le cas dans les compositions dentaires lorsqu'on ajoute, à un système camphorquinone/arylamine tertiaire, un agent de post-polymérisation ou post-réticulation qui peut être un peroxyde comme, par exemple, sans que cela constitue une limitation de l'invention, le peroxyde de dibenzoyl ou tout autre peroxyde capable d'être

sensibilisé par une 1,2-dicétone, une aryl- ou diarylcétone ou un colorant aromatique du type cité précédemment.

2°) Une proportion massique d'un composé organique photosensible polymérisable ou d'un mélange de composés organiques photosensibles polymérisables:

- dont la masse molaire peut varier d'une valeur faible, caractéristique par exemple d'un « monomère », à une valeur très importante, qu'elle soit connue avec précision ou qu'elle soit définie sous la forme de masses molaires moyennes telles que les masses molaires moyennes habituellement utilisées en physico-chimie des « polymères » (masse molaire moyenne en nombre, masse molaire moyenne en masse) en passant par une valeur intermédiaire, caractéristique, par exemple mais pas exclusivement, d'un « oligomère »,

- qui est chimiquement constitué d'au moins une unité aryl-triazène liée à au moins deux unités polymérisables de type vinylique qui sont situées de part et d'autres du système triazénique $-N_1=N_2-N_3-$ (c'est-à-dire au moins une unité vinylique située « à gauche de N_1 » et une unité vinylique située « à droite de N_3 », les unités vinyliques étant liées de cette façon à l'unité aryl-triazène par l'intermédiaire de squelettes chimiques dont la structure est compatible avec l'unité aryl-triazène).

Dans une variante, le produit selon l'invention peut comporter une proportion d'une résine polymérisable par voie radicalaire comprenant elle-même un mélange de monomères (comme cela a été précisé précédemment, le terme monomère englobe également les oligomères et les prépolymères), porteurs de une ou plusieurs unités polymérisables de type vinylique.

Cette formulation selon l'invention peut comporter également une certaine proportion de charges (certaines charges peuvent avoir été traitées en surface pour pouvoir se polymériser avec l'ensemble du réseau polymère), ainsi qu'également une certaine proportion de divers additifs

(pigments, stabilisants, etc), et éventuellement une proportion de solvants non toxiques.

Dans un mode de mise en oeuvre de la présente invention on peut utiliser celle-ci pour assurer la fixation
5 de bagues métalliques, céramiques ou composites sur la surface amélaire d'une dent. Pour ce faire, on prépare cette dernière en la nettoyant et en procédant éventuellement à son mordantage à l'aide de produits appropriés, tels que de l'acide ortho-phosphorique ou de l'acide polyacrylique, et
10 l'on applique le produit selon l'invention sur la zone ainsi préparée, on dépose les bagues⁴ sur ledit produit, puis l'on procède au durcissement de celui-ci, par exemple par photopolymérisation en le soumettant à l'action d'un premier rayonnement de réticulation de longueur d'onde λ_1 . Sous
15 l'action de celui-ci, le produit durcit et assure ainsi la fixation durable des bagues sur la dent.

Après que l'appareil de correction orthodontique aura rempli sa fonction correctrice, on procédera à la dépose des bagues en soumettant le produit à un second rayonnement de
20 déréticulation, de longueur d'onde λ_2 , ce qui a pour effet de rompre l'intégrité de celui-ci, provoquant de cette façon la désolidarisation des bagues d'avec la surface amélaire de la dent.

Dans un autre mode de mise en oeuvre de l'invention,
25 on peut utiliser le produit pour assurer l'obturation d'un canal radiculaire d'une dent. Pour ce faire, après parage et préparation canalaire conventionnelle, on remplit le canal radiculaire, jusqu'à l'apex de la dent, avec le produit selon l'invention, puis on dispose à l'intérieur du canal
30 radiculaire un maître-cône de longueur voisine de celle du canal, qui est constitué d'un matériau apte à véhiculer les premier et second rayonnements produits à son extrémité externe, vers l'intérieur de la dent et à les diffuser vers la paroi canalaire.

35 On comprend ainsi que, pour assurer la fixation du produit selon l'invention aux parois canalaires, on irradie celui-ci par l'intermédiaire du maître-cône, par le rayonnement de réticulation de longueur d'onde λ_1 , le maître-

cône étant lui-même fixé lors de la photopolymérisation et restant en place ensuite dans le canal. Pour assurer la désobturation de celui-ci, on irradie le maître-cône par le rayonnement de déréticulation de longueur d'onde λ_2 de façon à provoquer la déréticulation du produit et l'extraire par tout moyen conventionnel, tel que notamment une lime et/ou des moyens d'irrigation. Dans ces conditions, le produit d'obturation canalaire selon l'invention peut ainsi être retiré facilement sans causer de dommages à l'intégrité du canal radiculaire.

On peut bien entendu utiliser le produit selon l'invention pour assurer toute autre opération de ce type et notamment obturer/désobturer toute cavité dentaire et particulièrement les cavités ayant pour origine une lésion carieuse, sceller/desceller un tenon, une attelle, ou une prothèse, telle que notamment une couronne dont le matériau ou la forme sont alors avantageusement conçus spécialement pour être aptes à laisser passer l'une et l'autre des longueurs d'onde λ_1 et λ_2 .

La présente invention a également pour but de proposer un procédé de fabrication d'un tel produit.

Elle a ainsi également pour objet un procédé de fabrication d'un monomère destiné à constituer un produit, notamment un adhésif dentaire, apte à être synthétisé par un mécanisme de réaction radicalaire, afin d'assurer au moins sa liaison avec une dent, et à perdre ensuite son intégrité sous l'action d'un rayonnement spécifique de déréticulation de longueur d'onde λ_2 , caractérisé en ce qu'il consiste à créer au moins une fonction aryl-triazénique pourvue d'au moins un squelette chimique apte à être rattaché à au moins une fonction vinylique.

L'invention a en outre pour objet un composé monomère bifonctionnel contenant au moins une unité aryl-triazénique substituée par au moins une unité comportant au moins un groupe vinyle sur chacune des sous-unités respectivement aryle et triazénique, ainsi que le produit polymère formé à partir d'unités procurées par un tel monomère, lesdites

unités étant polymérisées par voie radicalaire à une longueur d'onde λ_1 supérieure à environ 400 nm.

Un autre objet de l'invention est un produit polymère obtenu par dégradation du polymère susdit, par une
5 déréticulation de ses unités monomères par irradiation à une longueur d'onde λ_2 comprise entre environ 320 nm et environ 400 nm.

Sous un autre aspect, l'invention a pour objet un kit de produits à usage dentaire ou orthodontique, comportant au
10 moins un produit tel que défini plus haut.

On décrit ci-après, à titre d'exemple, un procédé pour la préparation des produits selon l'invention. Ce procédé comprend plusieurs étapes, à savoir une première
15 étape de fabrication d'une unité aryl-triazénique, éventuellement suivie d'une étape d'aménagement structural du squelette aryl-triazénique, et une dernière étape au cours de laquelle on rattache cette unité aryl-triazène à une ou plusieurs fonctions vinyliques par l'intermédiaire d'un squelette chimique.

I.- PREMIERE ETAPE DE FABRICATION DU PRODUIT:

(Fabrication d'une unité aryl-triazénique)

On décrit ci-après deux modes de mise en oeuvre de
25 cette première étape.

1.- Premier mode de mise en oeuvre:

1°) On réalise tout d'abord une diazotation d'une arylamine (ce terme englobe ici les structures de type phényle mono- et éventuellement pluri-substituées par des
30 groupes amino $-NH_2$, sans exclure tout autre substituant de type R, tel que défini plus haut) en milieu aqueux acide non oxydant pour former le sel de diazonium correspondant. On réalise la diazotation en dissolvant l'arylamine dans une solution aqueuse d'un acide minéral non-oxydant, comme par
35 exemple HCl ou H_2SO_4 concentré, et en ajoutant à cette solution refroidie à une température comprise entre $-10^\circ C$ et $30^\circ C$ une solution aqueuse contenant des ions nitrite NO_2^- . Pour la suite, la solution du sel de diazonium ainsi obtenue

peut être utilisée soit telle quelle, soit après modification par des moyens connus de l'homme du métier pour la préparation du sel de diazonium de l'arylamine avec un anion différent, échangé par exemple avec un anion chlorure initial, comme c'est le cas si on provoque la précipitation dans l'eau à froid d'un chlorure de diazonium par addition d'une quantité appropriée d'acide tétrafluoroborohydrique (HBF_4). On peut préparer de la même manière des sels d'hexafluorophosphate (anion PF_6^-), de tétra(pentafluorophényl)-borate (anion $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$), ou bien des sels d'hexafluoroantimonate (anion SbF_6^-).

2°) Ensuite le sel de diazonium, sous sa forme initiale ou sa forme « échangée », est dissous dans une solution aqueuse, dans la même plage de température que celle précédemment indiquée, tandis que le pH est ajusté dans un domaine alcalin par addition d'une base pour réaliser le couplage diazoïque avec un composé comportant un ou plusieurs groupes amino primaires ou secondaires.

Le couplage diazoïque est obtenu en additionnant à la solution aqueuse du sel de diazonium une solution contenant le composé comportant le ou les groupes amino, dissous soit dans une solution aqueuse elle-même ramenée à un pH alcalin, de préférence située entre 7 et 8, soit dans un solvant organique inerte tel qu'un alcane pour réaliser un couplage diazoïque interfacial. L'addition est de préférence effectuée sous agitation à une température comprise entre -10°C et 30°C .

En fin de réaction, le composé triazénique obtenu est isolé du milieu réactionnel par toute technique connue, choisie en fonction de la structure du triazène à former. En milieu biphasique, on pourra isoler les produits par simple filtration. Suivant les cas, on pourra également être amené à purifier ultérieurement les produits par exemple par recristallisation et chromatographie sur colonne.

35

2.- Second mode de mise en oeuvre:

On peut également obtenir de telles unités aryl-triazéniques par une autre méthode de diazotation. Celle-ci

consiste cette fois à obtenir un sel de diazonium à partir d'une arylamine susceptible de subir une diazotation dans un milieu organique tel que, par exemple, l'éther éthylique, le THF ou des solvants halogénés secs comme le dichlorométhane ou le chloroforme. La diazotation est réalisée à une température comprise entre -50°C et $+25^{\circ}\text{C}$ par addition à une solution d'arylamine et d'un acide de Lewis comme, par exemple, BF_3 , PF_5 , SbF_5 , d'une solution de nitrite organique tel que par exemple le nitrite de tert-butyle. Le sel est alors extrait du mélange de réaction par des moyens classiques.

Le couplage diazoïque est ensuite conduit par addition au sel de diazonium récupéré et dissous dans un solvant inerte et dispersant d'une solution d'un composé organique porteur d'au moins un groupe amino primaire ou secondaire non encombré, cette réaction étant conduite à une température comprise entre -25°C et $+25^{\circ}\text{C}$, en présence d'une base qui est préférentiellement le carbonate de sodium ou de potassium, ou l'hydrogénocarbonate de sodium. L'unité aryl-triazénique obtenue est extraite et purifiée par les techniques connues. Il est à noter que seule la méthode de diazotation change réellement, le couplage diazoïque pouvant également être conduit comme indiqué en I.1.2°).

25 II.- SECONDE ETAPE DE PREPARATION DU PRODUIT:

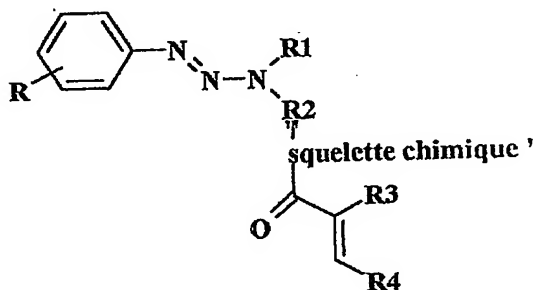
Dans le cas où le squelette de l'unité aryl-triazénique obtenue à l'issue de la première étape présente des fonctions aptes à fixer directement une unité vinylique telle que définie selon l'invention, alors il n'est pas indispensable de modifier la structure chimique de ce squelette et l'on passe alors directement à la troisième étape du procédé. Dans le cas contraire, du métier est apte à mettre en oeuvre les réactions nécessaires pour être en mesure de fixer cette unité vinylique lors de la troisième étape du procédé.

III.- TROISIEME ETAPE DE PREPARATION DU PRODUIT:
(Rattachement de l'unité aryl-triazénique à une
unité à fonction vinylique)

5 1°) Création de la fonction vinylique:

A partir du squelette chimique entourant la ou les unités de type aryl-triazénique, une première façon pour allonger le squelette et y inclure une ou plusieurs fonctions polymérisables vinyliques est un processus au cours duquel la fonction vinylique est créée, avantageusement sous la forme où elle figure dans la structure désirée du composé monomère photosensible.

Il s'agit de préférence de créer une fonction vinylique de type acryloyle illustrée ci-dessous



Un premier mode de création de la fonction acryloyle consiste en la mise en oeuvre d'une réaction du type substitution nucléophile sur un carbone acryloyle, de manière préférée suivant un mécanisme de catalyse nucléophile ou basique, où l'agent nucléophile est:

25 1) un groupe O-R comme c'est le cas pour:

- a) l'attaque d'un alcool ou d'un alcoolate sur des halogénures d'acryloyle, préférentiellement réalisée en présence d'une base telle que la pyridine,
- b) l'attaque d'un alcool sur un anhydride d'acryloyle, de préférence catalysée par une base telle que la pyridine ou la 4-(N,N-diméthylamino)pyridine (DMAP),

- c) l'attaque d'un alcool sur un acide acrylique: les réactions d'estérification sont abondantes dans la littérature et l'homme du métier peut s'y référer, avec comme réserve qu'on exclut de préférence les estérifications réalisées dans des conditions de catalyse acide. En revanche les conditions préférées incluent les activations de fonction acide en fonction ester du 2-pyridinethiol, en présence de chlorure de 1-méthyl-2-chloropyridinium, en présence d'agents déshydratants tels que le dicyclohexylcarbodiimide (DCC), le diisopropylcarbodiimide (DIPC) combiné à la DMAP, au 4-diméthyl-aminopyridinium tosylate (DPTS), le phényldichlorophosphate, le N,N'-carbonyldiimidazole, le chlorosulfonylisocyanate, le chloro-méthylsulfonyl combiné à la triéthylamine, etc, en présence de résines échangeuses d'ions,

- d) l'attaque d'un alcool sur un acrylate (réaction de transestérification): dans ces conditions, les modes de réalisation incluant une catalyse acide ne sont pas préférés; en revanche, les modes de traitement préférés incluent des réactions de transestérification en présence de catalyseurs tels que des titanates, ou des oxydes et esters organiques d'étain tels que $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, Bu_2SnO , $(\text{Bu}_2\text{SnCl})_2\text{O}$, le dilaurate de dibutylétain, $\text{BuSn}(\text{O})\text{OH}$, ou encore $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

2) un groupe oxycarbone -OCOR, comme c'est le cas pour:

L'attaque des sels d'acides carboxyliques sur des halogénures d'acryloyle en présence de pyridine ou de triéthylamine ou de résines échangeuses d'ions porteuses de groupes amino tertiaires ou ammonium quaternaire, des acides de Lewis tels que FeCl_3 , AlCl_3 ou une combinaison de ces éléments.

3) un groupe -S-R, selon des modes semblables aux modes de réalisation 1°1)a), 1°1)b), 1°1)c) et 1°1)d).

4) un groupe NR_2 comme c'est le cas pour:

- a) l'attaque d'une amine selon un mode 1°1)a)
- b) l'attaque d'une amine selon un mode 1°1)b)

- c) l'attaque d'une amine selon un mode 1°1)c), en particulier les modes de réalisation en présence d'agent déshydratant tel que la DCC, et on peut également envisager les réactions conduites en présence de
5 N,N'carbonyldiimidazole, de $Ti(OBu)_4$, des sels de pyridinium, de Bu_3N ou de chlorosulfonylisocyanate,

- d) l'attaque d'une amine sur un acrylate pour former l'amide correspondant, en particulier en présence de catalyseur basique, sous catalyse d'ions cyanure et plus
10 particulièrement en choisissant un groupe éliminable approprié, tel qu'un groupe paranitrophényle,

- e) l'attaque d'un sel d'ammonium d'une amine primaire, avec un acrylamide éventuellement en présence d'agents complexants tel que BF_3 ,

- f) l'attaque d'un amide sur un halogénure d'acryloyle en présence d'une base telle que la pyridine.

5) un groupe -NHCOR comme c'est le cas pour l'attaque d'un amide sur un halogénure acryloyle selon un mode 1°1)a)

2°) Greffage:

Dans certains modes de mise en oeuvre de l'invention l'unité polymérisable vinylique est déjà présente sous sa forme appropriée dans la molécule venant se greffer sur
25 l'unité aryl-triazénique.

Pour ce faire, suivant la nature de l'unité vinylique, diverses méthodes peuvent être mises en oeuvre. Cependant, en regard du premier mode de rattachement de la fonction acrylique exposé précédemment, l'invention comprend
30 un mode général de greffage de la fonction vinylique via l'ensemble des mécanismes exposés dans le premier mode de rattachement, au cours duquel on a créé la fonction acrylique. Ce mode général suppose la réaction entre une molécule ou une macrochaîne organique ayant dans son
35 squelette ou, préférentiellement à une ou plusieurs extrémités de celui-ci, une ou plusieurs fonctions vinyliques dans une forme qui est la même que celle se trouvant au sein de la structure désirée du monomère photosensible et à une

autre extrémité une fonction réactive F1 et une molécule ou macrochaîne présynthétisée qui porte une ou plusieurs unités aryl-triazène reliées par divers squelettes chimiques, et à au moins une extrémité une fonction réactive F2. (F2 est antagoniste de F1 selon le premier mode de rattachement d'une fonction acrylique, c'est-à-dire que, dans les conditions exposées précédemment, F₁ et F₂ peuvent réagir pour former un pont F₁-F₂).

On peut par exemple faire réagir une molécule incluant une unité aryl-triazénique, reliée par un squelette chimique approprié à une fonction hydroxyle -OH, à une molécule porteuse à ses extrémités d'une fonction oléfinique polymérisable et d'une fonction acide carboxylique en présence d'un activateur de fonction acide carboxylique (DCC) servant au greffage de l'acide carboxylique sur la fonction hydroxyle (OH⁻).

A l'ensemble des modes de greffage dérivés des mécanismes explicités précédemment pour le premier mode de rattachement de la fonction acryloyle s'ajoutent également deux autres types de réactions:

1)- La formation de liens de type carbamate, comme c'est le cas pour:

a) L'attaque d'un nucléophile sur un isocyanate ou sur un isothiocyanate, donnant des liens par exemple uréthane ou urée lorsqu'il s'agit respectivement de l'attaque d'un alcool ou d'une amine sur un isocyanate, ou des liens thiocarbamate ou thiourée. Une telle réaction peut être communément catalysée par des catalyseurs tels que le DABCO ou des catalyseurs à base de métaux tels que par exemple : Bu₂Sn(OMe)₂, Bu₂SnO, (Bu₂SnCl)₂O, le dilaurate de dibutylétain, BuSn(O)OH ou Zn(CH₃COO)₂.

b) La réaction de dérivés du phosgène, tel qu'un chloro-formiate ROCOCl sur un alcool ou une amine ou un autre groupe nucléophile. On peut alors obtenir un carbonate ou un uréthane selon un mode préféré de catalyse nucléophile comme en 1°1)b).

c) Les réactions de type transestérification conduites entre un attaquant nucléophile de type par exemple alcool ou amine sur un précurseur de carbamate du type par exemple phénylcarbonate ou phényluréthane, une telle réaction étant
5 préférentiellement catalysée en présence d'un catalyseur du type de ceux cités précédemment en 2°1)a).

2) la formation de liens β -hydroxyesters tels qu'obtenus:
par attaque nucléophile d'un anion carboxylate sur un
10 oxirane, cette réaction étant préférentiellement conduite sous catalyse de type nucléophile en présence de catalyseurs tels que la triéthylamine, la N-méthylmorpholine, la N-méthylpyrrolidine, la N,N-diméthyl-benzylamine, des résines échangeuses d'ions porteuses de sites amine tertiaire ou
15 ammonium quaternaire et plus particulièrement référencées comme résines échangeuses d'anions base faible et/ou forte comme l'Amberlite 911 ou la Dowex 44, ces catalyseurs étant employés seuls ou en présence de cocatalyseurs tels q'un
20 acide de Lewis comme FeCl_3 ou CrCl_3 , ou du type $\text{Zn}(\text{OOC}-\text{C}_7\text{H}_{15})_2$ ou $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

On décrira ci-après de façon détaillée trois exemples de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, tel que décrit précédemment de façon générale.

25

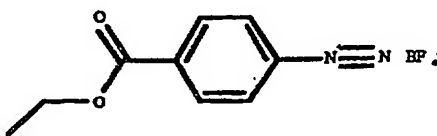
EXEMPLE 1

Préparation du Bis (aryl-triazène) diméthacrylate
(ci-après désigné composé A4):

1ère Etape:

30 a) On a préparé du sel de diazonium de tétrafluoroborate du 4-éthylaminobenzoate (ci-après désigné A1):

Composé A1

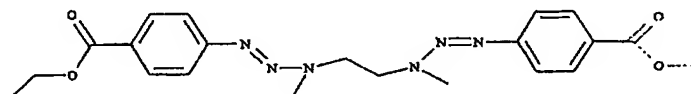


35

On a opéré en milieu anhydre et on a placé 15 g de 4-aminobenzoate d'éthyle dans 300 ml de CH_2Cl_2 sec et 50 ml de THF sec dans un ballon tricol. Le milieu a été placé sous argon et le ballon a été plongé dans un bain refroidissant dont la température a été fixée à -15°C . On a additionné lentement 19,35g de BF_3 , Et_2O dans 40 ml de CH_2Cl_2 sec puis on a attendu l'équilibre thermique. On a additionné ensuite, sur une durée de 1h30, 12,5g de nitrite de tert-butyle dans 80 ml de CH_2Cl_2 sec et le milieu a été maintenu sous vive agitation. A la fin de l'addition, la température du milieu est remontée jusqu'à 0°C . On a alors ajouté au milieu environ 150 ml de pentane froid. On a filtré le précipité qui s'est formé. Puis, le précipité a été lavé vigoureusement avec 300 ml d'éther éthylique, filtré à nouveau et enfin séché à la température ambiante dans un dessiccateur en présence de P_2O_5 . On a récupéré 23,1 g du sel de diazonium de tétrafluoroborate.

b) On a réalisé le couplage diazoïque et l'on a obtenu un composé désigné ci-après A2 :

Composé A2



Dans 250 ml de MeCN sec, on a dissous 15,4 g du sel de diazonium tétrafluoroborate précédemment obtenu et on y a ajouté 12,82 g de carbonate de sodium. On a refroidi le milieu sous atmosphère inerte par un bain d'éthanol à -4°C . Dans une ampoule à addition, on a placé 4,4g de N,N'-diméthyléthylènediamine dans 160 ml de MeCN sec en présence de carbonate de sodium en excès. L'addition au milieu réactionnel a duré 6h, sous vive agitation. Une fois l'addition terminée, l'agitation a été maintenue pendant 1h30. Le milieu réactionnel a ensuite été filtré et le sel précipité a été lavé à l'acétate d'éthyle. Le produit a été isolé par dissolutions successives dans un volume minimum d'éther éthylique, cristallisation à froid et filtration du

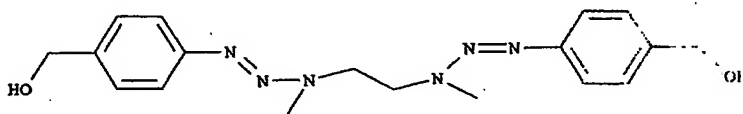
précipité. Le produit a été séché en présence de P_2O_5 et 12,03 g de 1,2-ethane -[1,1'-di(4-éthoxycarbonyl-)phényl-3,3'-diméthylène-]bistriaz(1)ène ont été obtenus (composé A2).

2ème Etape:

5 On a réduit le dibenzoate d'éthyle bis(aryl-triazène), ci-après désigné A2, et l'on a obtenu le composé désigné A3 ci-après :

Composé A3

10



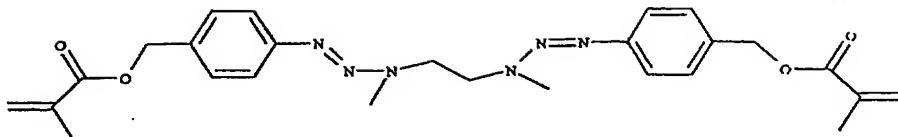
Un ballon tricol préalablement porté à l'étuve a été équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule à addition. Dans le
 15 ballon, on a placé un agitateur magnétique et une demi-cuillérée de $LiAlH_4$ anhydre. Le montage a été placé sous atmosphère inerte (N_2) et plongé dans un bain d'huile à $55^\circ C$. Dans l'ampoule à addition, on a placé au préalable 4g du composé A2 séché sur P_2O_5 . On a introduit dans le ballon 40
 20 ml de THF sec et 50 ml dans l'ampoule à addition. Le composé A2 a alors été introduit goutte à goutte dans le ballon, sous vive agitation, et progressivement, 120 ml de THF sec, et 1,8 g de $LiAlH_4$ sec ont été introduits par portions directement dans le milieu réactionnel. L'agitation a été poursuivie
 25 pendant 3h. En fin de réaction, on a ajouté un mélange de 50 ml de THF et 50 ml d'acétate d'éthyle lentement, puis le milieu a été passé sur un verre fritté et lavé avec du méthanol jusqu'à ce que le résidu soit blanc. Le milieu a ensuite été concentré à l'évaporateur rotatif, lavé avec un
 30 mélange de méthanol et de THF puis filtré sur du verre fritté et ces opérations ont été répétées jusqu'à ce que l'essentiel des aluminates ait pu être soutiré du composé A3.

3ème Etape :

35

On a créé des fonctions méthacrylate aux extrémités hydroxy- du composé A3 et l'on a obtenu un composé désigné ci-après A4.

Composé A4



5
10 Dans un ballon tricol préalablement séché à l'étuve et surmonté d'un réfrigérant séché au décapeur thermique, 1,219 g du composé A3 séché convenablement sur P_2O_5 et 2,5g de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) ont été introduits dans le ballon. Le milieu a été placé sous atmosphère inerte (azote) et on l'a chauffé à 50°C. Par l'intermédiaire d'une ampoule
15 de coulée, on a introduit 150 ml de THF sec dans le milieu réactionnel sous agitation. Après 5 minutes, on a introduit à la seringue d'abord 1,55 ml d'anhydride méthacrylique +0,3% en masse d'hydroquinone, puis 50 ml de THF sec dans l'ampoule de coulée. On a additionné lentement le mélange pendant une
20 heure, et la température a été maintenue à 50°C pendant une heure supplémentaire puis s'est poursuivie 12h durant à une température maintenue à 20°C.

Le milieu réactionnel a alors été extrait avec du THF et a été concentré à l'évaporateur rotatif sans chauffer. Le
25 diméthacrylate bistriazène a ensuite été extrait par une succession de séparations biphasiques. Le brut réactionnel a d'abord été dissous dans 125 ml de CH_2Cl_2 . Cette première phase a été extraite avec 150 ml d'eau glacée qui a été extraite à son tour avec 50 ml de CH_2Cl_2 .

30 L'opération a été répétée trois fois (elle aurait pu être poursuivie si l'on avait constaté la présence de DMAP avec le produit). Pour retirer complètement la DMAP, il peut s'avérer nécessaire d'abaisser à froid très légèrement le pH des phases aqueuses successives. Après réunion et évaporation
35 des phases organiques, on a récupéré 1,53g du composé A4.

EXEMPLE 2

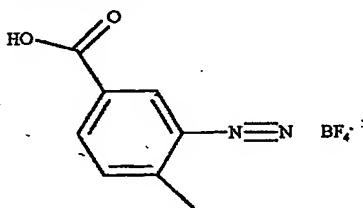
Préparation du Bis(aryl-triazène) diméthacrylate ci-après désigné B4:

5 1^{ère} étape:

a) On a préparé du sel de diazonium tétrafluoroborate de l'acide 4-méthyl, 3-aminobenzoïque ci-après désigné composé B1.

10

Composé B1



15

On a travaillé en milieu anhydre. On a placé 2,5g de l'acide 4-méthyl, 3-aminobenzoïque dans un mélange constitué de 180 ml de dichlorométhane sec et de 70 ml de THF sec dans un ballon tricol.

20

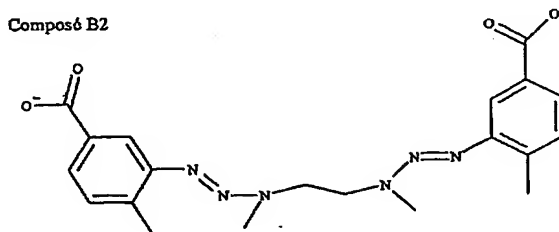
Le milieu réactionnel, de couleur violette, a été placé sous argon et le ballon a été plongé dans un bain refroidissant dont la température a été fixée à -15°C. On a additionné lentement 3,52g de BF₃, Et₂O dans 40 ml de CH₂Cl₂ séché puis on a attendu que la température s'équilibre. On a additionné ensuite, sur une durée de 3h, 2,1g de nitrite de tertibutyle dans un mélange 50/50 de 150 ml CH₂Cl₂/THF secs et le milieu a été maintenu sous vive agitation. A la fin de l'addition, la température du milieu est remontée jusqu'à 0°C. On a alors ajouté au milieu environ 100 ml de pentane froid. On a filtré le précipité formé de couleur brune qui a ensuite été lavé avec 150 ml d'éther éthylique froid, filtré à nouveau et enfin séché à température ambiante dans un dessiccateur en présence de P₂O₅. On a récupéré 3,172g du sel de diazonium tétrafluoroborate.

25

30

35

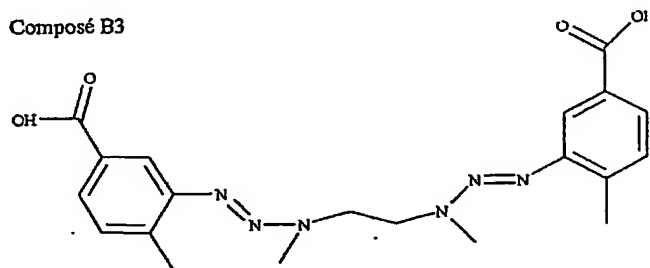
b) On a réalisé le couplage diazoïque et obtenu le dérivé dicarboxylate ci-après désigné composé B2.



5 Dans un ballon monocol, on a placé 1,55g de carbonate de sodium avec 1,2g du sel de diazonium tétrafluoroborate en présence de 100ml de MeCN. Le ballon était surmonté d'une ampoule à addition dans laquelle on a placé 0,259g de NN'-diméthyléthylènediamine avec une cuillère de carbonate de sodium dans 110 ml de MeCN. On a plongé le ballon dans un bain d'acétone glacée et on a additionné, en maintenant ces conditions ainsi qu'une vive agitation, la NN'-diméthylethylènediamine sur une période de 4h. Lorsque la moitié du volume de la solution de NN'-diméthyléthylène diamine a été additionnée, on a rajouté 10 ml de méthanol au milieu réactionnel.

10 Lorsque la réaction a été terminée, on a filtré le mélange réactionnel, et la phase organique récupérée a été concentrée à l'évaporateur rotatif. On a redissous alors le solide jaune dans un volume minimum de méthanol et d'acétonitrile, de manière à éliminer complètement l'excès de carbonate de sodium. On a filtré et on a évaporé à nouveau pour récupérer 1,275g d'un solide jaune (composé B2).

15 c) Obtention de la forme diacide désignée ci-après composé B3.



Dans un ballon monocol, on a placé 0,45g de la forme dicarboxylate auxquels ont été ajoutés 4,9 ml de méthanol et 1 ml d'une solution aqueuse de NaOH à 35%. Le milieu a été agité pendant 30 minutes puis a été concentré à l'évaporateur rotatif. Le précipité a été récupéré dans le même ballon monocol et on a ajouté 2,9 ml d'eau. On a plongé le ballon dans un bain refroidi à -20°C et on l'a agité vigoureusement. Lorsque la température a été à l'équilibre au dessus de 0°C, on a additionné lentement 3,5 ml d'une solution (3 ml d'acide acétique + 17 ml d'eau). On a additionné enfin, progressivement, jusqu'à 20 gouttes d'HCl aqueux 35% à l'aide d'une pipette pasteur jusqu'à formation d'un précipité beige clair stable et abaissement du pH à une valeur comprise entre 4 et 5. Le précipité a été récupéré et placé sur un matériau fritté pour être débarrassé d'abord du maximum de la solution et ensuite lavé avec 40 ml d'eau très froide. Le précipité a ensuite été séché dans une étuve sous vide à une température de 35°C pendant 5h.

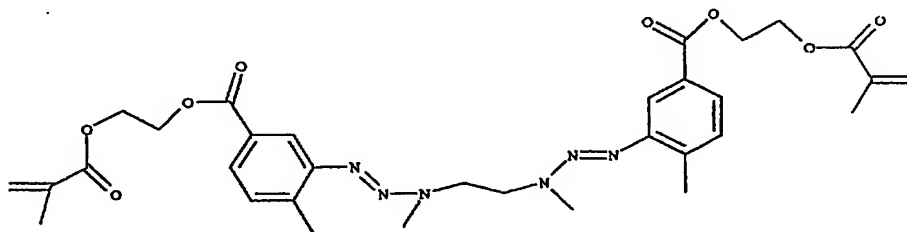
2ème étape:

Dans le présent mode de mise en oeuvre la seconde étape n'est pas nécessaire car il n'y a pas de modification nécessaire à la mise en oeuvre de l'étape de greffage.

3ème étape:

Greffage de la fonction méthacrylique (composé B4):

Composé B4



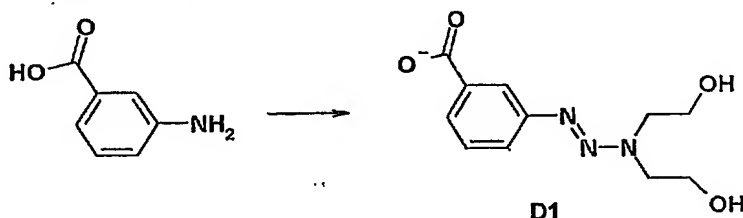
Ce protocole est dérivé de celui de Moore et Stupp (Macromolecules, 1990,23,65-70). Dans un ballon bicol de 25

ml séché longuement à l'étuve on a placé 0,35g du diacide sec (B3), 0,053 g d'hydroxyéthylméthacrylate (HEMA), 2 mg d'hydroquinone et 0,029g de DPTS (4-(Diméthylamino)pyridinium 4-Toluènesulfonate). Le ballon a été surmonté d'une ampoule à addition. Le milieu réactionnel a été fermé hermétiquement et a été placé sous flux d'argon. Dans le ballon, on a introduit à la seringue 10 ml de THF sec. Dans l'ampoule à addition, on a introduit à la seringue 0,08 ml de diisopropylcarbodiimide (DIPC), puis 18 ml de THF sec. La solution de DIPC a été ajoutée goutte à goutte durant 2 heures au milieu sous agitation et le milieu a été laissé à réagir pendant un temps global d'environ 12h. A la fin de cette période, le milieu réactionnel était turbide et un précipité gris d'urée a été extrait par simple filtration. Le milieu a été concentré à l'évaporateur rotatif. On a purifié ensuite en réalisant une chromatographie flash avec comme éluant un mélange acétate d'éthyle/éther de pétrole (30/70). 30mg du composé B4 ont été récupérés.

EXEMPLE 3

Synthèse du poly(estertriazène) méthacrylé ci-après désigné D4

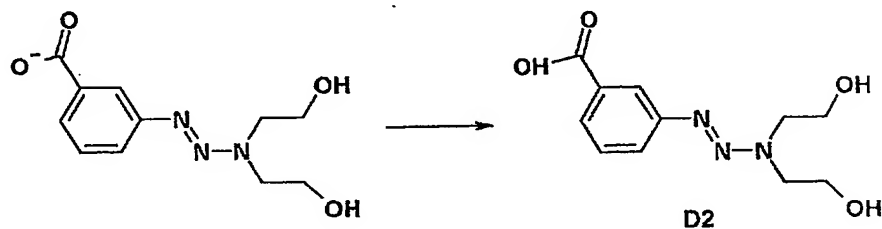
Etape 1: Synthèse du précurseur 1-(3'-carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triazène D2



30

On a dissous 6,857g de l'acide 3-aminobenzoïque dans un mélange de 16 ml d'acide chlorhydrique concentré (35%) et 35 ml d'eau refroidis par un bain d'acétone glacée dans un ballon bicol. Ce ballon a été surmonté d'une ampoule à addition dans laquelle on a placé une solution aqueuse de nitrite de sodium (3,45g dans 40 ml) que l'on a additionnée goutte à goutte à la solution d'acide aminobenzoïque en contrôlant la température de la solution qui doit rester

comprise entre -5°C et $+2^{\circ}\text{C}$. Après l'addition, l'agitation a été maintenue pendant 30 minutes. On a ensuite récupéré et conservé à 0°C la solution orange très colorée du sel de diazonium. Dans un autre ballon bicol, on a alors préparé une
 5 autre solution aqueuse de diéthanolamine (10,5g) saturée en carbonate de sodium. Cette solution a été refroidie par un bain d'acétone glacée et sa température a été maintenue en-dessous de 5°C . Sous vive agitation, on a ajouté goutte à goutte la solution glacée (ajout de glace pilée) du sel de
 10 diazonium de l'acide 3-aminobenzoïque pendant 45 minutes et l'agitation a été maintenue pendant encore 1h30. Après la réalisation du couplage, on a concentré la solution à l'évaporateur rotatif pour récupérer le sel de carboxylate D1.

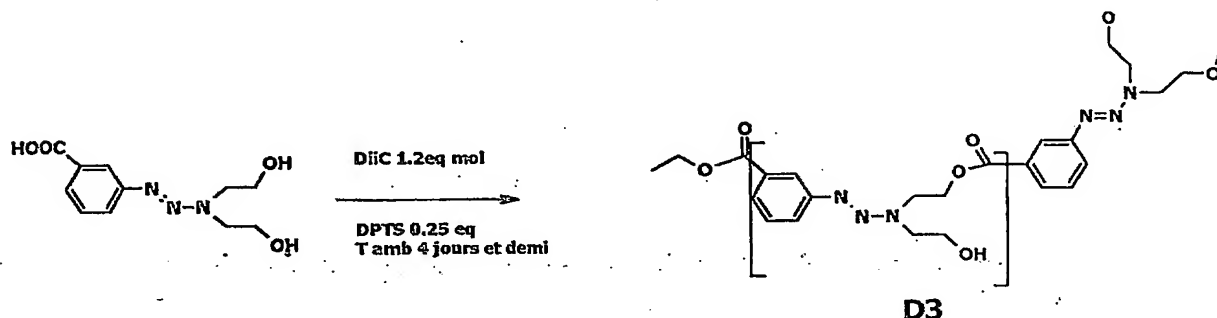


15

On a ensuite évacué l'excès de carbonate de sodium en dissolvant le produit dans un volume minimum d'acétonitrile et en filtrant. La solution dans l'acétonitrile a été
 20 concentrée à l'évaporateur rotatif. On a alors lavé le sel de carboxylate de sodium par ajout de 75 ml de méthanol et de 3 ml d'une solution aqueuse de NaOH 35%. La solution a été agitée pendant une heure à température ambiante et a été concentrée à nouveau. On a enfin ajouté 45 ml d'eau, puis
 25 lorsque, sous agitation, la température s'est équilibrée avec un bain refroidi à -30°C , 6,8 ml d'une solution constituée de 3 ml d'acide acétique et 17 ml d'eau. On a alors progressivement additionné, sous vive agitation, un nombre
 30 suffisant de gouttes d'acide chlorhydrique concentré 35% pour l'obtention franche d'un large précipité dans une solution dont le pH doit être descendu dans une plage 4-5. Dans ces conditions, on a rajouté au milieu 150 ml d'eau très froide en une seule portion et on a filtré immédiatement à l'aide d'un verre fritté. Le précipité a ensuite été placé dans une

étuve sous vide à 30°C pendant une journée entière et 8,92g du produit D2 (solide orange) a été obtenu.

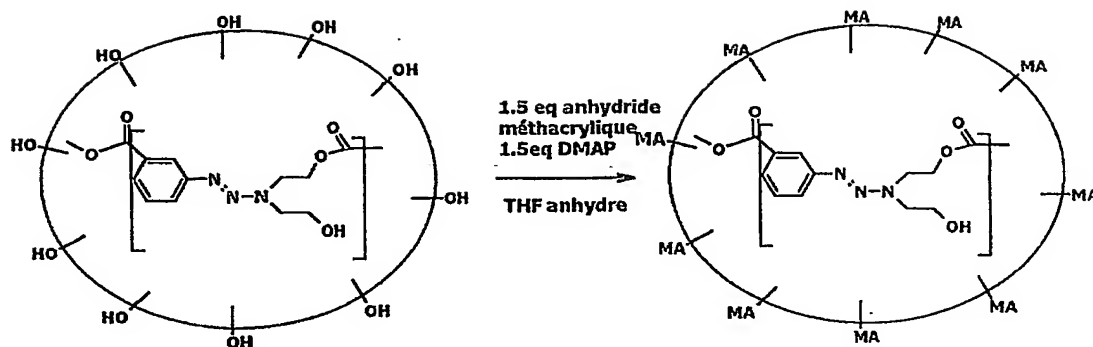
5 Etape 2: Polycondensation du 1-(3'-carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triazène:



Dans un ballon tricol préalablement porté à l'étuve, passé à la flamme d'un bec Bunsen alternativement sous vide et sous flux d'Argon, on a placé 0,5g de 1-(3'-carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triazène sec et 0,124g de DPTS sec (tosylate du 4(N,N-diméthylaminopyridinium, catalyseur d'acylation que l'on a synthétisé selon le protocole de Moore et Stupp). On a alors introduit à l'aide d'une seringue 3mL de DMF anhydre. Sous agitation, on a placé une seringue de 1 ml pour introduire, de façon très progressive, 0,45 ml de N,N'diisopropylcarbodiimide. Cette quantité a été ajoutée sur une période de 4 jours et demi.

En fin de réaction, le précipité d'urée a été filtré sur un verre fritté, puis on a provoqué la précipitation répétée du polymère obtenu dans des volumes minimums d'un mélange très froid (10% méthanol/ 90% eau) et un volume au moins équivalent de glace pilée. Le filtrat obtenu après filtration sur un verre fritté a été systématiquement extrait suivant un protocole identique après concentration à l'évaporateur rotatif. On a récupéré à la fin 0,164g d'un solide brun foncé du polymère D3 après un séjour de deux jours dans étuve sous vide à une température de 35°C.

30 Etape 3: Fonctionnalisation méthacrylique du polymère D3 - Obtention du poly(estertriazène) méthacrylé D4:



Dans un ballon tricol préalablement porté à l'étuve, surmonté d'un réfrigérant et équipé d'une ampoule à addition, on a placé 0,03 g du polymère D3 et 0,025 g de DMAP. Le milieu a été porté à 50°C, placé sous azote et on introduit à la seringue 120 ml de THF anhydre. Dans l'ampoule à addition, on a rajouté à l'aide d'une seringue 0,032 g d'anhydride méthacrylique 94% aux 2 mg d'hydroquinone initialement présents. On a introduit enfin 50 ml de THF anhydre dans l'ampoule à addition et on a commencé l'addition d'anhydride méthacrylique goutte à goutte pendant 2 heures sous vive agitation. Lorsque l'addition a été terminée, on a laissé la température revenir à la valeur ambiante pendant une nuit complète. Le brut réactionnel a été concentré à l'évaporateur rotatif et dissous dans 50 ml de dichlorométhane. On a extrait cette phase avec 70 ml d'eau glacée dont le pH était compris entre 6 et 7. La phase aqueuse a été extraite à son tour avec 40 ml de dichlorométhane. Les phases organiques ont été réunies et on a réitéré 4 fois ce processus jusqu'à disparition de la DMAP résiduelle du brut réactionnel. On a concentré également les phases organiques si nécessaire pour éviter de traiter des volumes trop importants. On a récupéré 0,035 g d'une huile brun foncé du polymère méthacrylé D4 où toutes les fonctions hydroxy- périphériques initiales du polymère D3 ont été estérifiées.

APPLICATIONS DE PRODUITS SELON L'INVENTION A DES FORMULATIONS
UTILISABLES DANS LE DOMAINE DENTAIRE

On décrira ci-après plusieurs exemples de produits selon l'invention qui ont été utilisés pour diverses applications cliniques dans le domaine dentaire.

EXEMPLE I

(Résine non chargée, de type adhésif amélo-dentinaire)

10

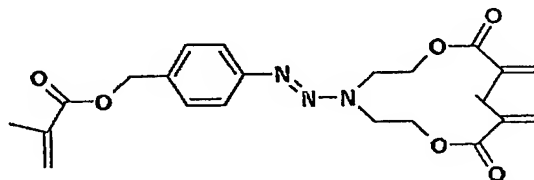
On a réalisé la synthèse d'un monomère triméthacrylate mono(aryl-triazénique) ci-après désigné C4 dont on a testé d'une part la capacité de durcissement suite à une irradiation de longueur d'onde λ_1 et d'autre part la

15

capacité de ramollissement suite à une irradiation de longueur d'onde différente λ_2 .

Pour ce faire la synthèse de C4 a été obtenue de manière analogue à la synthèse de A4, en remplaçant la N,N'-diméthyl éthylène diamine par la diéthanolamine:

20



25

a) On a réalisé une formulation témoin #0 (résine non chargée du type utilisée dans l'art dentaire pour le collage amélo-dentinaire) :

- résine 30% (en poids) Bisphénol A éthoxylé diméthacrylate, 70% (en poids) Triéthylène glycol diméthacrylate (TEGDMA)

30

- système photoamorceur 2% (en poids/masse résine)

b) On a réalisé une formulation test de référence

#1 :

- résine 25% (en poids) Bisphénol A éthoxylé diméthacrylate, 5% (en poids) C4, 0,3% de méthacrylate de méthyle, 69,7% TEGDMA

35

- système photoamorceur 2% (en poids/masse résine).

On a mesuré la dureté des échantillons par un test de dureté Persoz, qui consiste à mesurer le temps de relaxation d'un pendule reposant par deux billes sur la surface d'un film du matériau étudié. L'étalonnage se fait par une plaque
 5 de verre dont le temps de relaxation est de 420 s. Une diminution du temps de relaxation est la signature d'un matériau plus mou.

Les films ont été obtenus ainsi:

- formulation témoin #0 et formulation de
 10 référence #1a : à l'aide d'une pipette, on a déposé 70 gouttes de la formulation de base préparée sur une plaque de verre de microscope et on a exposé la plaque à la radiation λ_1 fournie par une lampe à incandescence (250W) à une distance de 5cm pendant 5 minutes avec intercalation d'un filtre apte à
 15 absorber les radiations de longueur d'onde inférieures à 400nm. La surface non polymérisée a été lavée à l'acétone en fin de polymérisation.

- formulation de référence #1b: à l'aide d'une pipette, on a déposé 35 gouttes de la formulation de base
 20 préparée sur une plaque de verre de microscope et on a exposé la plaque à une lampe à incandescence (250W) à une distance de 5cm pendant 3 minutes 30 avec intercalation d'un filtre identique au précédent. La surface non polymérisée a été lavée à l'acétone en fin de polymérisation.

25 Les matériaux ainsi durcis ont été ensuite irradiés par une lampe à vapeur de mercure moyenne pression de 400W. Les échantillons ont été placés à une distance de 10 cm de la source avec intercalation d'un filtre Pyrex (fournissant des radiations λ_2 de longueurs d'onde supérieures à 313 nm) et on
 30 a mesuré l'évolution de la dureté Persoz pour des temps d'irradiation croissants.

On constate ainsi, sur le tableau ci-après que, contrairement à l'échantillon témoin #0 dont la dureté continue à augmenter sous la seconde irradiation de longueur
 35 d'onde λ_2 , les échantillons #1a et #1b réalisés suivant l'invention perdent leur dureté rapidement.

Formulation	Dureté				
	Après irradiation sous λ_1	Après irradiation sous λ_2 pendant			
		2 mn	5 mn	10 mn	15 mn
Témoin#0	186	187	187	189	192
Référence#1a	180	161	158	155	153
Référence#1b	171	-	158	154	151

EXEMPLE II

Application clinique aux collages orthodontiques et notamment
 5 aux collages de pièces métalliques et/ou céramiques sur une
dent

Composant	% massique
Bisphénol A ethoxylé diméthacrylate	8
Uréthane diméthacrylate	8
Hydroxyéthyl méthacrylate	5
Triéthylèneglycol diméthacrylate	3
Poly(estertriazène) méthacrylé D4	1
Monoaryl-triazène triméthacrylate C4	2
Camphorquinone/diméthylparatoluidine	0,5
Peroxyde de Benzoyle	0,2
Glycérol Phosphate Diméthacrylate	1
Charges conventionnelles	71,3
0,4 μ m Silicate de baryum et aluminium silanisée	65,16
OX- 50 Silice fumée silanisée (40 nm)	3,065
US202 Silice fumée hydrophobe (20 nm)	3,065
Hydroquinone	0.01

On a procédé à la préparation de l'échantillon en
 10 mélangeant de la résine non chargée et des charges dans un
 mixeur planétaire thermostaté à 50°C pendant une heure.

On a procédé ensuite à l'irradiation du produit à
 l'aide d'une lampe ayant une forte irradiance dans le domaine

des longueurs d'onde λ_1 comprises entre 450 nm et 470 nm, pendant une durée de 3 mn.

Le module d'élasticité mesuré par un essai en traction avait une valeur de 9,2 GPa.

5 On a ensuite soumis ce même échantillon à une irradiation λ_2 fournie par une lampe à vapeur de mercure moyenne pression 400W ayant une irradiancance dans la zone des longueurs d'onde λ_2 comprises entre 320 nm et 400 nm pendant une durée de 10 minutes à une distance de 5 centimètres de la source lumineuse. Le module d'élasticité mesuré ainsi que
10 précédemment, avait une valeur de 6,3 GPa.

On constate ainsi que le produit suivant l'invention a perdu une partie importante de son intégrité ($\delta E \approx 3$).

On a également constaté que, sur le plan pratique,
15 des bagues métalliques qui étaient maintenues fermement sur la surface amélaire d'une dent après la première irradiation de longueur d'onde λ_1 , étaient très facilement détachables de la surface de celles-ci après la seconde irradiation de longueur d'onde λ_2 .

20

EXEMPLE III

Application clinique aux collages orthodontiques et notamment aux collages de pièces métalliques et/ou céramiques sur une dent faisant appel à des charges constituées de verres
25 ionomères.

On a réalisé un produit identique au précédent à la différence que les charges sont pour partie constituées de verres ionomères.

30

Composant	% massique
Bisphénol A ethoxylé diméthacrylate	7
Uréthane diméthacrylate	7
Hydroxyéthyl méthacrylate	3,5
Triéthylèneglycol diméthacrylate	3
Poly(estertriazène) méthacrylé D4	1
Monoaryl-triazène triméthacrylate C4	2
Camphorquinone/diméthylparatoluidine	0,5

Peroxyde de Benzoyle	0,2
Glycérol Phosphate Diméthacrylate	1
Charges conventionnelles	36,8
Silicate de baryum et aluminium silanisé	33,68
Silice fumée	1,58
Silice fumée hydrophobe	1,58
Charges de verres ionomères	35
Acide polyalkénoïque	3
Hydroquinone	0,01

A partir de ce produit on a procédé comme précédemment et on a effectué des mesures du module d'élasticité respectivement après les première et seconde irradiations. On a ainsi obtenu des modules d'élasticité respectifs de 9,5 GPa et de 6,8 GPa et l'on a pu vérifier que, dans ces conditions, des bagues orthodontiques se trouvaient solidement fixées sur la surface amélaire d'une dent après la première irradiation et étaient facilement amovibles après la seconde irradiation.

10

EXEMPLE IV

Application clinique aux obturations et aux scellements, notamment d'un canal radiculaire, de fissures, et d'ancrage

Composant	% massique
Bisphénol A diméthacrylate	30
Hydroxyéthyl méthacrylate	3
Triéthylèneglycol diméthacrylate	23
Poly(estertriazène) méthacrylé D4	1
Bis(aryl-triazène) diméthacrylate A4	3
Camphorquinone/diméthylparatoluidine	1
Peroxyde de Benzoyle	0,3
Promoteur d'adhésion	0
Charges conventionnelles	38,7
Silicate de baryum et aluminium silanisé	35,37
Silice fumée	1,665
Silice fumée hydrophobe	1,665
Hydroquinone	0,01

A partir de ce produit on a procédé comme précédemment et on a effectué des mesures respectives du module d'élasticité après les première et seconde irradiations. On a ainsi obtenu des modules d'élasticité respectifs de 5,05 GPa et de 3,90 GPa, et l'on a pu vérifier que, dans ces conditions, la dent se trouvait solidement obturée après la première irradiation de longueur d'onde λ_1 et était facile à désobturer sans causer de dommage aux tissus dentaires après la seconde irradiation.

On a également vérifié qu'une couronne se trouvait solidement fixée sur son moignon après la première irradiation et était facile à desceller de celui-ci sans causer de dommage aux tissus de soutien après la seconde irradiation.

EXEMPLE V

Application clinique aux obturations et aux scellements, notamment d'un canal radiculaire, de fissures, d'ancrage les charges utilisées étant constituées en partie de verres ionomères

Composant	% massique
Bisphénol A diméthacrylate	29
Triéthylèneglycol diméthacrylate	23
Poly(ester-triazène) méthacrylé D4	1
Bis(aryl-triazène) diméthacrylate A4.	3
Camphorquinone/diméthylparatoluidine	1
Péroxyde de Benzoyle	0,3
Promoteur d'adhésion	0
Charges conventionnelles	17,7
Silicate de baryum et aluminium	16,18
Silice fumée silanisée	0,76
Silice fumée hydrophobe	0,76
Charges de verres ionomères.	23
Acide polyalkénoïque	3
Hydroquinone	0,01

A partir de ce produit on a procédé comme précédemment et on a effectué des mesures du module d'élasticité respectivement après les première et seconde irradiations. On a ainsi obtenu des modules d'élasticité respectifs de 6,10 GPa et de 4,15 GPa, et l'on a pu vérifier que, dans ces conditions, la dent se trouvait solidement obturée après la première irradiation et était facile à désobturer sans causer de dommage aux tissus dentaires après la seconde irradiation.

On a également vérifié qu'une facette se trouvait solidement fixée sur la surface amélaire d'une dent antérieure après la première irradiation et était facile à déposer de celle-ci sans causer de dommage aux tissus dentaires après la seconde irradiation.

EXEMPLE VI

Application clinique aux restaurations dentaires en composites

Composant	% massique
Bisphénol A diméthacrylate	3
Bisphénol A Ethoxylé diméthacrylate	7,5
Uréthane Diméthacrylate	4
Triéthylèneglycol diméthacrylate	4
Poly(ester-triazène) méthacrylé D4	2
Bis(aryl-triazène) diméthacrylate A4	2
Camphorquinone/diméthylparatoluidine	1
Peroxyde de Benzoyle	0,3
Promoteur d'adhésion	0
Charges conventionnelles	76,2
Silicate de baryum et aluminium silanisé	65,8
Silice fumée silanisée	3,096
Silice fumée hydrophobe	3,096
Silice pyrogénisée de type Aerosil ^R	4,2
Charges de verres ionomères	0

Acide polyalkénoïque	0
Hydroquinone	0,01

A partir de ce produit on a procédé comme précédemment et on a effectué des mesures du module d'élasticité respectivement après les première et seconde irradiations. On a ainsi obtenu des modules d'élasticité respectifs de 16,3 GPa et de 12,8 GPa, et l'on a pu vérifier que, dans ces conditions, le matériau était solidement maintenu dans la cavité de restauration après la première irradiation et pouvait facilement être ôté de celle-ci après la seconde irradiation.

EXEMPLE VII

Application clinique aux restaurations dentaires en composites les charges utilisées étant constituées en partie de verres ionomères

Composant	% massique
Bisphénol A diméthacrylate	2,75
Bisphénol A Ethoxylé diméthacrylate	7
Uréthane Diméthacrylate	3,5
Triéthylèneglycol diméthacrylate	4
Poly(ester-triazène) méthacrylé D4	2
Bis(aryl-triazène) diméthacrylate A4	1,75
Camphorquinone/diméthylparatoluidine	1
Peroxyde de Benzoyle	0.3
Promoteur d'adhésion	0
Charges conventionnelles	39,7
Silicate de baryum et aluminium silanisé	34,45
Silice fumée silanisée	1,625
Silice fumée hydrophobe	1,625
Silice pyrogénisée de type Aerosil ^R	2
Charges de verres ionomères	35
Acide polyalkénoïque	3
Hydroquinone	0,01

A partir de ce produit on a procédé comme précédemment et on a effectué des mesures du module d'élasticité respectivement après les première et seconde irradiations. On a ainsi obtenu des modules d'élasticité respectifs de 15,7 GPa et de 12,8 GPa, et l'on a pu vérifier que, dans ces conditions, le matériau était solidement maintenu dans la cavité de restauration après la première irradiation et pouvait facilement être ôté de celle-ci après la seconde irradiation.

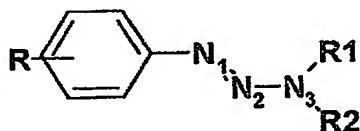
REVENDICATIONS

1.- Produit, notamment pour adhésif dentaire du type apte à être élaboré par un mécanisme de réaction radicalaire, afin d'assurer sa liaison avec au moins une dent, et à perdre ensuite son intégrité sous l'action d'un rayonnement de déréticulation, pour permettre sa désolidarisation d'avec la dent, caractérisé en ce qu'il est constitué à partir de:

- au moins un monomère bifonctionnel contenant au moins une unité aryl-triazénique substituée par au moins une unité comportant au moins un groupe vinyle sur chacune des sous-unités respectivement aryle et triazénique et
- des moyens d'amorçage de la réaction radicalaire.

2.- Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que les moyens d'amorçage de la réaction radicalaire sont constitués par au moins un photo-amorceur apte à amorcer le mécanisme de réaction radicalaire de réticulation sous l'effet d'un rayonnement de réticulation dont la longueur d'onde λ_1 est différente de la longueur d'onde λ_2 d'un rayonnement de déréticulation.

3.- Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un composant ayant au moins une unité aryl-triazénique de formule I:



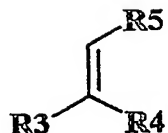
dans laquelle le cycle aromatique porte au moins un substituant R et est le reste d'une amine aromatique, tandis que

R est choisi parmi les groupes suivants: alkyle linéaire ou ramifié, aliphatique ou insaturé en C1-

C₆, éventuellement substitué, aryle aromatique ou
 hétéroaromatique, éventuellement substitué, alcoxy en
 C₁-C₆, tel que par exemple un groupe méthoxy ou
 éthoxy, aryloxy en C₁-C₆, alkylthio en C₁-C₆,
 5 arylthio, benzyle, halogéno, et/ou hydroxy,
 hydroxyalkyle en C₁-C₆, thiol, alkyl(C₁-
 C₆)oxocarbonyle, aryl(C₁-C₆)oxocarbonyle, cyano,
 carbonyle, formyle, amino (NH₂), NR'R'', ester
 carboxylique, amide, ester sulfonique, amide
 10 sulfonique, acide carboxylique, acide sulfonique,
 sulfonate, phosphonate, ou un groupe -OCONR'R'',
 OCO₂R', -OSO₂R', -OPOOR'OR'', -R'NHCOOR'', R'OCO₂R''
 (où R' et R'' représentent un groupe alkyle en C₁-C₆
 substitué ou non, aryle en C₁-C₆ substitué ou non, un
 15 groupe carbocyclique ou hétérocyclique, aliphatique,
 insaturé ou aromatique, substitué ou non), un groupe
 imine substitué ou non, un groupe nitro, un groupe
 diazo -N=N-R', un groupe vinylique, un groupe
 acrylique, un groupe acryloxyalkyle ou un groupe
 20 aryltriazène, et

R1 et R2 sont choisis indépendamment l'un de l'autre,
 parmi un groupe -N=N-R', un groupe OH, un groupe
 NR'R'', dans lesquels R' et R'' ont les
 significations précédemment indiquées, un groupe
 25 alkyle tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle,
 butyle, tert-butyle, ces groupes étant substitués ou
 non par un substituant tel que R, un groupe alcoxy,
 substitué ou non, un groupe benzyle, un groupe aryle,
 aromatique ou hétéroaromatique, substitué ou non par
 30 des substituants de type R, un groupe hydroxyéthyle,
 cyanoéthyle, aminoéthyle, acryloxy éthyle,
 halogénoéthyle.

4.- Produit selon la revendication 1, caractérisé
 35 en ce que lesdits groupes vinyle sont définis par la
 formule générale II:



dans laquelle R3, R4, R5 sont des substituants aptes à activer ensemble la double liaison vinylique vis-à-vis des réactions d'addition radicalaire en chaîne, au moins l'un des dits substituants étant une chaîne hydrocarbonée, avantageusement une chaîne alkyle en C1-C6.

5.- Produit selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'un au moins des substituants R3, R4 et R5 est choisi parmi les groupes: aryle, carbonyloxyalkyle, carbonyloxyaryle, carboxy (-COOH), alcoxy-carbonyle (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂) et cyano.

6.- Produit selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que les groupes hydrocarbonés dans les formules I et/ou II ont de 1 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 4 atomes de carbone pour les groupes alkyle ou hétéroalkyle.

7.- Produit selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux types d'unités vinyliques complémentaires, aptes à créer un complexe à transfert de charge (couple donneur/accepteur d'électron), lui-même apte à amorcer une réaction radicalaire sous l'action d'un rayonnement de réticulation de longueur d'onde λ_1 ou au moins un type d'unité vinylique accepteur apte à créer un transfert de charge avec une autre espèce complémentaire.

8.- Produit selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'unité vinylique donneur est choisie parmi les éléments: styrène, acétate de vinyle, éther vinylique, dioxolane exométhylénique, notamment le 4-

méthylène-2-phényl-1,3-dioxolane, méthacrylate d'alkyle, pyrrolidone vinylique, carbazole vinylique, naphthalène vinylique, tandis que l'unité vinylique de type accepteur est choisie parmi les éléments: anhydride maléique, acrylonitrile, fumarate de diéthyle, fumaronitrile, maléimides.

9.- Produit selon la revendication 2, caractérisé en ce que le photoamorceur est du type apte à générer des radicaux libres selon un mécanisme de photoclivage homolytique.

10.- Produit selon la revendication 9, caractérisé en ce que le photoamorceur est choisi parmi les types suivants: dialkylcétal de benzyle, α -hydroxy-, α -alkyl-phénylcétone, benzoyle de cyclohexanol, oxydes de phosphine de triméthylbenzoyle, α -amino-thioalkyl-phénylcétone, α -amino morpholino-phénylcétone, esters sulfoniques de l' α -hydroxy méthylbenzoïne, ainsi que parmi les photoamorceurs générant des radicaux libres au cours de mécanismes impliquant une série de processus élémentaires de coupure, tels que, par exemple, les esters d'oxime de benzoyle, les arylaryl sulfides, les peroxydes, les peroxydes contenant un chromophore tel que la benzophénone ou une alkylphénone quelconque, les disulfides, les cétosulfides ou les composés azoïques, tels que l'azobisisobutyronitrile.

11.- Produit selon la revendication 2, caractérisé en ce que le photoamorceur est du type apte à générer des radicaux libres selon un mécanisme d'arrachement d'atome, notamment lorsque le photoamorceur appartient à la catégorie de composés photosensibles pour lesquels il existe un état triplet nm^* pouvant être photoréduit par un donneur de protons et peut être constitué notamment de dérivés de la benzophénone, des thioxanthonnes, du benzyle, de la camphorquinone, ou des céto coumarines.

12.- Produit selon la revendication 2, caractérisé en ce que le photoamorceur est de type photoréductible et appartient notamment à l'une des familles suivantes: diarylcétone, xanthène, fluorone, thioxanthone, thiazine, acridine, anthraquinone, cyanine, mérocyanine, benzopyrane.

13.- Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les moyens d'amorçage comportent un coamorceur.

14.- Produit selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'amorçage est de type photo-amorçage, le photo-amorceur et le coamorceur réagissant suivant un mécanisme d'oxydo-réduction photoinduit, la réaction radicalaire étant amorcée par des radicaux libres provenant de la décomposition d'une espèce accepteur et/ou d'une espèce donneur résultant d'un transfert d'électron photoinduit, l'espèce accepteur d'électron pouvant être l'espèce photosensible, notamment choisie parmi les éléments suivants: les dérivés de la benzophénone, de la thioxanthone, du benzyle, de la camphorquinone, des cétocoumarines, des diarylcétones, des xanthènes, des fluorones, des thiazines, des acridines, des anthraquinones, des cyanines, des mérocyanines et des benzopyranes, un sel de diphényliodonium, un sel de triarylsulfonium, et l'espèce donneur d'électron étant alors choisie parmi les éléments suivants: la triéthanolamine, une amine tertiaire ou une arylamine tertiaire (N,N-diméthyl p-toluidine, N,N-diéthanol p-toluidine, N,Ndiméthylsym(m)xylidine, 3,5-di-tert-butyl-aniline, N,Ndiméthyl p-aminobenzoate d'éthyle), les composés comprenant un atome d'azote et un atome de soufre activés tels que les dérivés thiazole (mercaptobenzothiazole), les sels de bore ou borates tels que, par exemple les tétraphénylborates ou les butyltriphénylborates, et

autres sels de type tétraorganylborates de tétraalkylammonium.

5 15.- Produit selon l'une quelconque des revendications 2 à 14, caractérisé en ce que les moyens de photoamorçage comprennent au moins une espèce apte à les photosensibiliser suivant un mécanisme de photosensibilisation pouvant être au moins de deux
10 natures, à savoir un transfert d'énergie entre deux états singulets ou entre deux états triplets, et/ou un processus de transfert d'électron.

15 16.- Produit selon la revendication 15, caractérisé en ce que les moyens de photoamorçage comprennent deux espèces aptes à échanger un électron suivant un mécanisme d'oxydoréduction (accepteur-donneur d'électron) et un photosensibilisateur capable d'accélérer ce processus de transfert par participation d'un de ses états excités.

20 17.- Produit selon la revendication 16, caractérisé en ce que les deux espèces aptes à échanger un électron et le photosensibilisateur appartiennent aux éléments suivants: di(aminoarylcétone), céto coumarine,
25 thioxanthone, xanthène, fluorone, thiazine, acridine, anthraquinone, cyanine, mérocyanine et benzopyrane, sels de diaryliodonium et sels de triarylsulfonium, donneur d'électron tels que les composés comprenant un atome d'azote activé, tels qu'une amine tertiaire et une
30 arylamine tertiaire (N,N-diméthyl p-toluidine, N,N-diéthanol p-toluidine, N,Ndiméthyl-sym(m)xylidine, 3,5-di-tert-butylaniline, N,Ndiméthyl p-aminobenzoate d'éthyle), composés comprenant un atome d'azote et un
35 atome de soufre activés tels que les dérivés thiazole (mercaptobenzothiazole), ainsi que les sels de bore (borates) tels que les tétraphénylborates ou les butyltriphénylborates.

18.- Produit selon la revendication 2, caractérisé en ce que le système de photo-amorçage est un système multicomposant pouvant comprendre au moins un photoamorceur, au moins un coamorceur, au moins un photosensibilisateur, et il est notamment constitué de camphorquinone en tant que photo-amorceur et photosensibilisateur, et d'une amine tertiaire en tant que co-amorceur, et d'au moins un peroxyde en tant que photo-amorceur photosensibilisé.

19.- Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que les moyens d'amorçage de la réaction radicalaire sont de type chimique et sont constitués par un couple oxydo-réducteur.

20.- Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que le monomère triazénique porteur d'unités vinyliques possède une structure hyper-ramifiée.

21.- Produit selon la revendication 20, caractérisé en ce que le monomère triazénique à structure hyper-ramifiée est synthétisé à partir d'un monomère précurseur de type AB₂, notamment dans un mécanisme de polycondensation.

22.- Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que la fonction aryl-triazénique comporte sur le cycle aromatique un groupe R donneur en position para de la fonction triazène, notamment un groupe hydroxy- ou un groupe méthyle ou un groupe méthyloxy-carbonyl, ou un groupe R attracteur en position méta de la fonction triazène, notamment un groupe ester carboxylique ou un groupe acide carboxylique ou un groupe amide en position méta de la fonction triazène, ou un groupe R donneur en position ortho de la fonction triazène, notamment un

groupe hydroxyméthyle, hydroxy, méthyle ou méthyloxy-carbonyl.

23.- Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que le composé monomère procurant l'unité aryltriazène est choisi parmi les composés suivants: bis(aryl-triazène)diméthacrylate, poly(estertriazène)méthacrylé et triméthacrylate mono(aryl-triazénique).

24.- Procédé pour la préparation d'un produit monomère selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé en ce qu'il consiste à procurer un monomère vinylique contenant au moins une unité aryl-triazénique substituée par au moins une unité comportant au moins un groupe vinyle sur l'une ou l'autre des sous-unités respectivement aryle et triazénique.

25.- Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce qu'il comporte l'étape de synthèse d'une fonction aryl-triazénique, par les étapes consistant à:

- réaliser une diazotation d'une arylamine en milieu aqueux acide non oxydant de façon à former un sel de diazonium,
- dissoudre le sel de diazonium dans une solution aqueuse en domaine de pH alcalin, effectuer un couplage diazoïque en ajoutant un composé comprenant au moins un groupe amino primaire ou secondaire dans un solvant inerte.

26.- Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser la synthèse d'une fonction aryl-triazénique, par les étapes consistant à:

- réaliser une diazotation en milieu organique inerte en présence d'un acide de Lewis du type BF_3 ou PF_5 ou SbF_5 et d'un nitrite organique,
- effectuer un couplage diazoïque en ajoutant un composé comprenant au moins un groupe amino primaire ou

secondaire, en milieu organique dissociant en présence d'un composé minéral de type carbonate de sodium ou carbonate de potassium ou hydrogénocarbonate de sodium.

5 27.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, caractérisé en ce que l'on crée une fonction acryloyle par substitution nucléophile sur un carbone acryloyle, notamment par un mécanisme de catalyse nucléophile ou basique.

10 28.- Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que l'agent d'attaque nucléophile est un alcool - OR réagissant sur un halogénure d'acryloyle, sur un anhydride d'acryloyle, sur un acide acrylique en
15 présence d'agents déshydratants tels que le dicyclohexylcarbodiimide, ou sur un acrylate en présence de catalyseur de transestérification à base de titane, d'étain ou de zinc.

20 29.- Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que l'agent d'attaque nucléophile est un groupe carboxy (-OOCR) réagissant sur un halogénure d'acryloyle.

25 30.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, caractérisé en ce que l'on crée une fonction acryloyle par un mécanisme de substitution nucléophile sur un carbone alkyle par attaque d'un
30 groupe acyloxy, le dit carbone alkyle étant de préférence un carbone d'un halogénure d'alkyle ou d'un oxirane.

35 31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, caractérisé en ce que l'on greffe la fonction vinyle comprise dans une molécule comportant au moins une fonction réactive (F1), au squelette chimique de la fonction aryl-triazénique comprenant par ailleurs au moins une autre fonction

réactive (F2), en faisant réagir ces deux fonctions suivant un mécanisme de substitution nucléophile sur un carbone de groupe acyle dans des conditions de catalyse nucléophile ou basique.

5

32.- Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que l'une des deux fonctions réactives (F1,F2) est un groupe OR, ou un groupe -OOCR.

10

33.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, caractérisé en ce que l'on greffe la fonction vinylique comprise dans une molécule comportant au moins une fonction réactive (F1), au squelette chimique du composé à fonction aryl-triazénique comprenant par ailleurs au moins une autre

15

fonction réactive (F2), en faisant réagir ces deux fonctions (F1,F2) pour former un lien carbamate.

20

34.- Procédé selon la revendication 33, caractérisé en ce que les fonctions (F1,F2) sont telles que l'on fait réagir un alcool ou une amine sur un isocyanate ou un isothiocyanate en présence de DABCO ou de catalyseur de transestérification à base d'étain.

25

35.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, caractérisé en ce que l'on greffe la fonction vinylique comprise dans une molécule comportant au moins une fonction réactive (F1), au squelette chimique du composé à fonction aryl-triazénique comprenant par ailleurs au moins une autre

30

fonction réactive (F2), en faisant réagir ces deux fonctions (F1,F2) pour former un lien β -hydroxyester par attaque d'un anion carboxylate sur un oxirane dans des conditions de catalyse nucléophile, plus

35

particulièrement en présence de catalyseurs porteurs de groupes amino tertiaire ou ammonium quaternaire.

36.- Composé monomère, caractérisé en ce qu'il contient au moins une unité aryl-triazénique substituée par au moins une unité comportant au moins un groupe vinyle sur chacune des sous-unités respectivement aryle et triazénique.

37.- Produit polymère, caractérisé en ce qu'il est formé à partir d'unités procurées par un composé selon la revendication 23, polymérisées par voie radicalaire à une longueur d'onde λ_1 supérieure à environ 400 nm.

38.- Produit polymère selon la revendication 37, caractérisé en ce qu'il est dégradé par une déréticulation de ses unités monomères par irradiation à une longueur d'onde λ_2 comprise entre environ 320 nm et environ 400 nm.

39.- Kit de produit à usage orthodontique, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 23.

40.- Utilisation d'un produit selon les revendications 1-23, d'un procédé selon les revendications 24-35 et/ou d'un kit selon la revendication 39 pour la réalisation d'un produit apte à être solidarisé, puis désolidarisé de surfaces dentaires.



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI

N° 11 235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2..
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

00 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		PRL FR 4	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0204179	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PRODUIT DENTAIRE RETICULABLE/DERETICULABLE			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
PRODUITS DENTAIRE PIERRE ROLLAND Société anonyme Z.I. DU PHARE - AVENUE GUSTAVE EIFFEL 33700 MERIGNAC			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		GAUD	
Prénoms		Vincent, Daniel	
Adresse	Rue	11 AVENUE DU COLONEL FABIEN	
	Code postal et ville	94400	VITRY SUR SEINE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		GNANOU	
Prénoms		Yves, Marie, Daniel	
Adresse	Rue	86 RUE DU GENERAL DE CHANZY	
	Code postal et ville	33400	TALENCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		DESVERGNE	
Prénoms		Jean-Pierre	
Adresse	Rue	3 RUE DU 8 MAI 1945	
	Code postal et ville	33850	LEOGNAN
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 3 AVRIL 2002 Guy PUROUX CPI n° 93-3013			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
 Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11 235 02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
 75800 Paris Cedex 08
 Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		PRL FR 4	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0206173	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PRODUIT DENTAIRE RETICULABLE/DERETICULABLE			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
PRODUITS DENTAIRE PIERRE ROLLAND Société anonyme Z.I. DU PHARE - AVENUE GUSTAVE EIFFEL 33700 MERIGNAC			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		DIERAS	
Prénoms		Francis	
Adresse	Rue	46 rue de Ruat	
	Code postal et ville	33000	BORDEAUX
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		ROUBIERE	
Prénoms		Alexandrine, Monique	
Adresse	Rue	87 rue Hoche	
	Code postal et ville	33200	BORDEAUX
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 3 AVRIL 2002 Guy PUIROUX CPL n° 93-3015			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.